

# Исследование проводимости сверхтонких пленок бифталоцианина олова

© Н.Л. Левшин, Н.Н. Пронин, П.А. Форш<sup>¶</sup>, С.Г. Юдин\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

(Получена 14 мая 2007 г. Принята к печати 28 мая 2007 г.)

Исследованы частотные зависимости проводимости и емкости ленгмюровских пленок бифталоцианина олова в вакууме, а также при адсорбции молекул воды. Обнаружено увеличение проводимости пленок в результате адсорбции. Проведено обсуждение возможных механизмов проводимости бифталоцианина олова в вакууме и в парах воды. Из анализа частотной зависимости емкости оценено значение диэлектрической проницаемости пленок бифталоцианина олова.

PACS: 68.43.-h, 68.47.Pc, 72.80.Lc, 73.50.Dn, 73.50.Mx

В последнее десятилетие на основании технологии Ленгмюра–Блоджетт было получено большое количество разнообразных пленок, обладающих всевозможными электрическими, оптическими и магнитными свойствами [1,2]. Интерес к этим пленкам обусловлен тем, что они являются перспективным материалом для создания структур молекулярной электроники. Ленгмюровские пленки, состоящие из молекул красителей — фталоцианинов, представляют собой интерес для подобных практических целей. В настоящее время структура, электрические и оптические свойства ленгмюровских пленок исследованы явно недостаточно. Предлагаемая работа посвящена изучению проводимости сверхтонких пленок бифталоцианина олова ( $Pc_2Sn$ ). В качестве активного воздействия на проводимость пленок  $Pc_2Sn$  была выбрана адсорбция молекул воды, проявляющих донорные свойства при адсорбции на поверхности полупроводников и диэлектриков. Существенное влияние адсорбции на проводимость фталоцианинов отмечалось в работе [3].

Пленки  $Pc_2Sn$  были получены методом Ленгмюра–Шефера при комнатной температуре посредством снятия с поверхности воды их монослоев при поверхностном давлении 7 мН/м, рН = 6.0. Этот метод позволяет наносить пленки X-типа с одной стороны подложки. Монослои  $Pc_2Sn$  формировались на поверхности воды внесением раствора бифталоцианина олова в хлороформе с массовой концентрацией  $(1-3) \cdot 10^{-2}\%$ . Толщина пленок составляла 7 монослоев.

Полученные образцы были снабжены системой алюминиевых контактов площадью  $1 \text{ мм}^2$ , расположенных на границе пленка–подложка и на внешней поверхности пленки. Алюминиевые контакты напылялись в вакууме при комнатной температуре. Отсутствие влияния алюминиевых контактов на свойства ленгмюровских пленок обосновано в работе [4]. Методом термоэдс было определено, что исследованные в работе пленки  $Pc_2Sn$  име-

ли проводимость  $n$ -типа. Проводимость измерялась на переменном сигнале в области частот  $f = 5 \text{ Гц} - 10 \text{ МГц}$  с помощью импеданс-анализатора HP 4192A. Во время измерений температура образца поддерживалась равной  $T = 300 \text{ К}$ .

На рис. 1 представлены зависимости мнимой части импеданса от действительной части, измеренные в вакууме при остаточном давлении  $P = 10^{-3} \text{ Па}$  (кривая 1) и после адсорбции молекул воды (кривая 2). Из рисунка видно, что характер полученных зависимостей одинаков для случаев вакуума и адсорбции молекул воды. Одна из возможных эквивалентных схем, позволяющая качественно описать представленные на рис. 1 зависимости, приведена на вставке к рисунку. Она состоит из последовательно соединенных сопротивления контактов ( $R_c$ ) и параллельной цепочки, содержащей сопротивление ( $R_s$ ) и емкость ( $C_s$ ) образца. Полная проводимость такой цепи определяется следующим выражением [5]:

$$Y = \sigma + i\omega C = \frac{(1 + R_c/R_s)(1/R_s) + R_c(\omega C_s)^2}{(1 + R_c/R_s)^2 + (\omega R_c C_s)^2} + i\omega \frac{C_s}{(1 + R_c/R_s)^2 + (\omega R_c C_s)^2}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — электропроводность (действительная часть полной проводимости),  $C$  — эквивалентная емкость цепи,  $\omega = 2\pi f$  — частота электрического поля. В случае выполнения условия  $R_s \gg R_c$  можно выделить три характерных частотных диапазона изменения  $\sigma$  и  $C$ :

1) при  $\omega < 1/C_s \sqrt{R_c R_s}$

$$\sigma \approx \frac{1}{R_s}, \quad C \approx C_s; \quad (2)$$

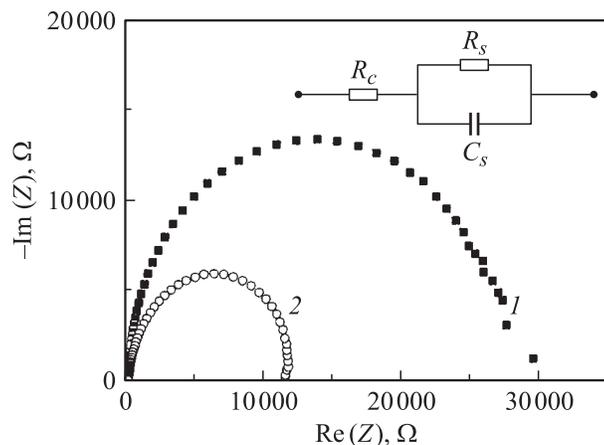
2) при  $1/C_s \sqrt{R_c R_s} < \omega < 1/R_c C_s$

$$\sigma \approx \omega^2 R_c C_s^2, \quad C \approx C_s; \quad (3)$$

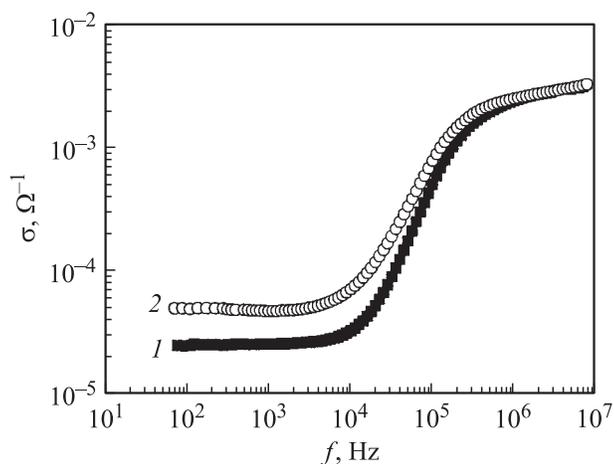
3) при  $\omega > 1/R_c C_s$

$$\sigma \approx \frac{1}{R_c}, \quad C \approx \frac{C_s}{(\omega R_c C_s)^2}. \quad (4)$$

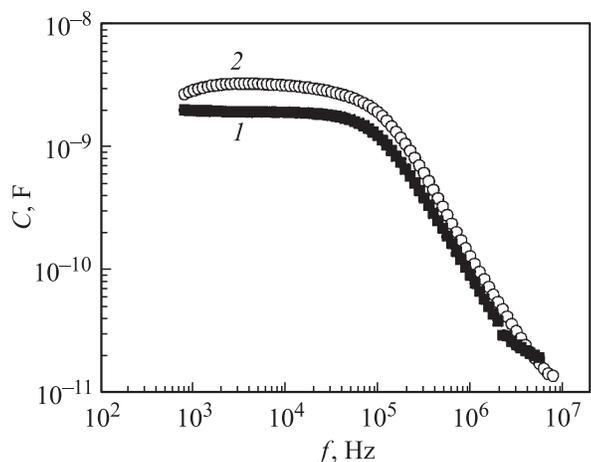
<sup>¶</sup> E-mail: forsh@vega.phys.msu.ru



**Рис. 1.** Зависимости мнимой части импеданса от действительной для пленки  $\text{Pc}_2\text{Sn}$  в вакууме (1) и после адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (2). На вставке — эквивалентная схема.



**Рис. 2.** Частотные зависимости проводимости пленки  $\text{Pc}_2\text{Sn}$  в вакууме (1) и после адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (2).



**Рис. 3.** Зависимости емкости от частоты для пленки  $\text{Pc}_2\text{Sn}$ , измеренные в вакууме (1) и после адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (2).

На рис. 2 (кривая 1) представлена частотная зависимость электропроводности пленок  $\text{Pc}_2\text{Sn}$ , измеренная в вакууме ( $P = 10^{-3}$  Па). Видны три характерных участка, описываемые формулами (2)–(4). В области низких частот ( $f < 5$  кГц)  $\sigma$  определяется электропроводностью исследованной пленки  $\text{Pc}_2\text{Sn}$ . Отсутствие зависимости  $\sigma$  от частоты, как правило, свидетельствует о переносе носителей заряда по делокализованным состояниям. В [6] показано, что для молекулярных кристаллов можно использовать представления зонной теории. С другой стороны, во многих работах предполагается прыжковый механизм проводимости в молекулярных кристаллах [6]. В случае прыжкового механизма переноса носителей заряда проводимость зависит от частоты по степенному закону [7]. Однако, поскольку в работе исследовались сверхтонкие пленки  $\text{Pc}_2\text{Sn}$  (7 молекулярных слоев), частотные зависимости прыжковой проводимости в этом случае могут заметно отличаться от полученных зависимостей для объемных материалов. В области высоких частот ( $f > 400$  кГц) сопротивление определяется в основном сопротивлением контактов. Переходная область качественно описывается формулой (3). Наблюдаемое отличие в показателе степени зависимости проводимости от частоты ( $\sim 1.4$  вместо 2) может быть связано с уменьшением емкости образца ( $C_s$ ) с частотой. Такое изменение емкости образца может объясняться снижением диэлектрической проницаемости с частотой. Адсорбция молекул воды (кривая 2 на рис. 2) приводит к увеличению проводимости пленки  $\text{Pc}_2\text{Sn}$ . Увеличение проводимости образцов  $n$ -типа является естественным при адсорбции донорных молекул воды, поскольку адсорбция приводит к росту концентрации свободных электронов. Вместе с тем при давлении насыщенных паров воды является также вероятным увеличение проводимости за счет включения ионного механизма переноса.

Частотные зависимости емкости исследованных структур, измеренные в вакууме (кривая 1) и после адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  (кривая 2), показаны на рис. 3. Видно, что частотные зависимости емкости удовлетворительно описываются формулами (2)–(4). Используя значение емкости образца  $C \approx 2 \cdot 10^{-9}$  Ф, а также толщину пленки  $\text{Pc}_2\text{Sn}$   $d \approx 10$  нм и площадь электродов  $S \approx 1$  мм<sup>2</sup>, мы оценили диэлектрическую проницаемость пленки, которая получилась равной  $\epsilon \approx 2.3$ . Можно отметить неплохое согласие полученного значения  $\epsilon$  с литературными данными, в которых значение диэлектрической проницаемости для ленточных пленок лежит в диапазоне  $\epsilon = 2.5$ – $3.5$  [8].

Авторы выражают глубокую благодарность Е.А. Лукьянцу за предоставление фталоцианинов, синтезированных в ФГУП „ГНЦ РФ НИОПИК“.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования физического факультета МГУ.

## Список литературы

- [1] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палго, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. УФН, **170** (3), 247 (2000).
- [2] A.M. Tishin, Yu.A. Koksharov, J. Bohr, G.B. Khomutov. Phys. Rev. B, **55** (17), 11 064 (1997).
- [3] V.F. Kiselev, V.V. Kurylev, N.L. Levshin. Phys. Status Solidi A, **42**, K61 (1977).
- [4] В.Г. Гакель, С.Г. Юдин, В.С. Дорошенко, Н.Н. Давыдова. В сб.: *Электроника органических материалов* (М., Наука, 1985) с. 173.
- [5] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, W. Schirmacher, M. Eberhard. Phys. Rev. B, **51** (4), 2199 (1995).
- [6] Ф. Гутман, Л. Лайонс. *Органические полупроводники* (М., Мир, 1970).
- [7] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., Изд-во МГУ, 1984).
- [8] Л.М. Блинов. УФН, **155** (3), 443 (1998).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## The investigation of ultrathin tin biphthalocyanine films conductivity

*N.L. Levshin, N.N. Pronin, P.A. Forsh, S.G. Yudin\**

Moscow State University,  
119992 Moscow, Russia

\* Shubnikov Institute of Crystallography,  
Russian Academies of Sciences,  
119333 Moscow, Russia

**Abstract** In the present work, frequency dependences of conductivity and capacities of Langmuir–Blodgett films are investigated in vacuum and under adsorption of water molecules. The increase of the film conductivity due to adsorption is observed. The possible mechanisms of tin biphthalocyanine films conductivity in vacuum and in water vapour are discussed. The value of permittivity is estimated from the analysis of the frequency dependence of capacity.