ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В.К. Долгий, А.Е. Почтенный

Белорусский государственный технологический университет

ул. Свердлова, 13а, 220050 Минск, Беларусь, e-mail: pae@tut.by

Экспериментально исследованы зависимости проводимости, ее энергии активации и туннельного множителя пленок безметального фталоцианина от дозы положительных ионов железа энергией 15 keV. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетами по многоуровневой модели прыжковой проводимости. Показано, что электропроводность ионно-легированных пленок фталоцианина обусловлена прыжковым переносом электронов по собственным, по примесным и по совместной системе собственных и примесных электронных состояний.

Введение

Пленки на основе фталоцианинов представляют большой интерес для таких устройств органической электроники, как светоизлучающие диоды, солнечные батареи и газовые сенсоры [1-3]. Ионная имплантация позволяет улучшить характеристики этих устройств [4]. В то же время разработка методик целенаправленного ионно-лучевого модифицирования электронных свойств фталоцианиновых слоев затруднена недостаточным знанием механизмов влияния ионной имплантации на электрофизические свойства фталоцианинов. Целью данной работы является обобщение теоретической модели прыжковой проводимости в органических материалах, учитывающую наличие в исследуемых материалах более одного типа примесей, и сопоставление результатов теоретического расчета с полученными экспериментальными данными.

Методика эксперимента

Пленки безметального фталоцианина (Pc) толщиной 200 nm были термически напылены в вакууме 10^{-2} Па на поликоровые подложки с растровой системой электродов. Имплантация положительных ионов железа энергией 15 кэВ осуществлялась на установке с контактно-дуговым ионным источником [5]. Измерения проводимости и ее температурной зависимости в интервале температур 293–368 K проводились методом вольтметра-амперметра в вакууме при давлении 10^{-1} Па. Использовалась серия из пяти образцов для каждой дозы ионно-имплантированной примеси. При этом зависимости измеряемого тока от приложенного напряжения подчинялись закону Ома, а проводимость G зависела от температуры T как

$$G = G_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \qquad (1)$$

где G_0 – предэкспоненциальный (туннельный) множитель, E_a – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана.

Согласно расчетам, средний проецированный пробег ионов железа энергией 15 keV в Pc составляет R_p=18,7 nm, а средний продольный страгглинг ΔR_p=4,2 nm.

Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 приведены экспериментальные зависимости проводимости при комнатной температуре, энергии активации проводимости и туннельного множителя пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа. Все зависимости имеют сложный характер, причем кривые для энергии активации проводимости и туннельного множителя, с одной стороны, и для проводимости при температуре 300 K, с другой стороны, отличаются качественно.

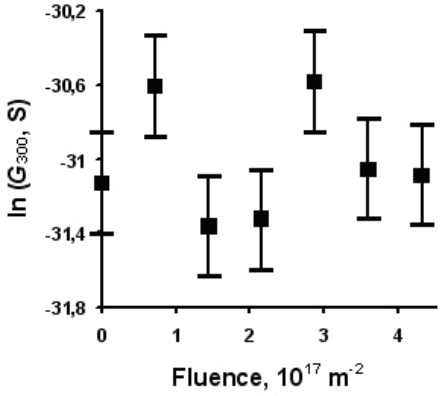

Рис. 1. Зависимость проводимости при температуре 300 K пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

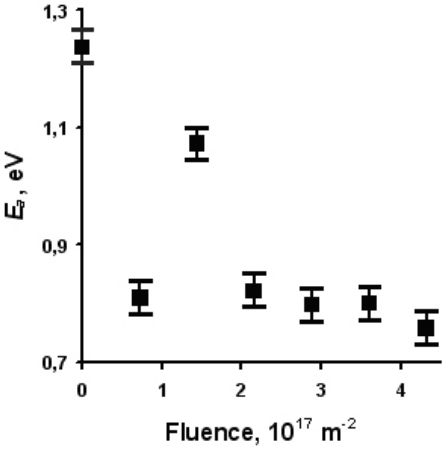

Рис.2. Зависимость энергии активации проводимости пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

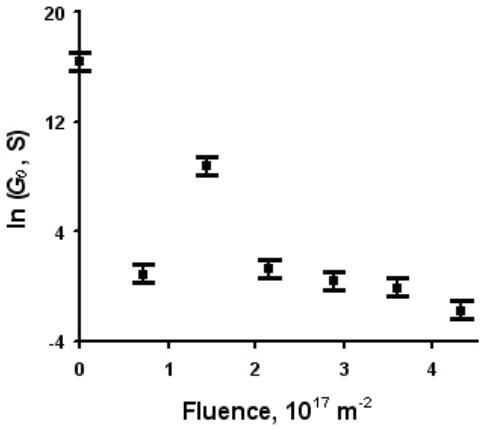

Рис. 3. Зависимость туннельного множителя пленки фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа

Интерпретация полученных результатов может быть осуществлена на основе обобщенной модели прыжковой проводимости на случай присутствия в материале более одного типа примеси. При рассмотрении наложим следующие условия. Во-первых, будем полагать, что, поскольку пленки фталоцианинов находятся в атмосфере, на их проводимость могут оказывать влияние составляющие эту атмосферу газы. Проводимость будет определяться как собственными центрами локализации, так и центрами локализации, обусловленными адсорбированным кислородом. При введении в исходный материал модифицирующих примесей появляются дополнительные электронные энергетические уровни. Задача описания проводимости в такой системе может быть решена, как задача прыжкового переноса электронов по системе *N* параллельных каналов, соответствующих различным электронным энергетическим уровням с номерами *i*, радиусы локализации электронов на которых будут иметь значения a_i. Удельные проводимости σ_i, обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$\sigma_i = (\sigma_{03})_i \exp\left(-\frac{\alpha}{a_i n_i^{1/3}} - \frac{E_{ai}}{kT}\right), \qquad (2)$$

где $(\sigma_{03})_i$ – постоянные, зависящие от радиуса локализации; α = 1,73 – перколяционная константа [9]; n_i – концентрации центров локализации, соответствующие различным электронным энергетическим уровням; E_{ai} – энергии активации соответствующих этим уровням проводимостей.
Величины E_{ai} определяются соотношениями

$$E_{ai} = \frac{0{,}99 e^2 n_i^{1/3}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \qquad (3)$$

где ε_0 – электрическая постоянная; ε – относительная диэлектрическая проницаемость. При характерных для органических материалов малых значениях радиуса локализации и длины прыжка электронов следует использовать значение ε = 1.

Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях связаны между собой, причем конкретный вид связывающих их соотношений будет определяться конкретными микроскопическими механизмами адсорбции, а также механизмами формирования примесных уровней при ионной имплантации либо другом способе введения модифицирующих примесных центров локализации.

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = n = const. \qquad (4)$$

где *n* – полная концентрация центров локализации, равная концентрации собственных центров локализации в материале без примесей; n_1 – концентрация центров локализации, соответствующая собственным состояниям; n_2 – концентрация адсорбированного кислорода, связанного собственными состояниями; n_3 – концентрация ионно-имплантированной примеси; n_4 – концентрация адсорбированного кислорода, связанного ионно-имплантированной примесью.

Относительные концентрации ионно-имплантированной примеси и адсорбированного кислорода определим как

$$z = n_3 / n \qquad (5)$$

$$x = \left(n_2 + n_4\right)/ n \qquad (6)$$

Добавив к выражениям (4)–(6) соотношение

$$n_2 / n_1 = n_4 / n_3 \qquad (7)$$

и решая полученную систему уравнений, получим, что концентрации центров локализации могут быть определены выражениями

$$n_1 = n \cdot \left(1 - x - z\right) \qquad (8)$$

$$n_2 = n \cdot x \cdot \frac{\left(1 - x - z\right)}{1 - x} \qquad (9)$$

$$n_3 = n \cdot z \qquad (10)$$

$$n_4 = n \cdot z \cdot \frac{x}{1 - x} \qquad (11)$$

Тогда удельная проводимость материала, содержащего примеси и наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости будут равны

$$E_a = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} E_{ai}\sigma_i}{\sum_{i=1}^{i=N} \sigma_i}, \quad \sigma = \sum_{i=1}^{i=N} \sigma_i. \qquad (12)$$

Для проведения расчетов использовались значения $n = 2{,}15 \cdot 10^{26}$ м$^{-3}$, a_1 = 0,425 нм, a_2 = 0,27 нм, a_3 = 0,18 нм, a_4 = 0,12 нм. При расчетах использовались значения относительной концентрации адсорбированного кислорода x равные 0,03; 0,2 и 0,6.

Результаты расчетов по предложенной модели на рисунке 4 и позволяют интерпретировать экспериментальные данные следующим образом.

При имплантации ионов железа в пленках безметального фталоцианина образуются центры локализации, обусловленные внедряемой примесью. Такими центрами являются атомы железа, а также продукты разрушения молекул фталоцианина. Их концентрация не зависит от концентрации адсорбированного кислорода, а определяется дозой облучения. Так как влияние имплантированной примеси на электрофизические свойства обусловлено концентрацией примесей и энергетическим положением примесных уровней, то можно предположить, что при имплантации ионов железа энергетические уровни ионно-имплантированной примеси расположены в области собственных электронных состояний безметального фталоцианина.

Уменьшение энергии активации после первой имплантации и соответствующее уменьшение предэкспоненциального множителя связано с переходом к проводимости по совместной системе собственных и примесных центров локализации. Последующее увеличение энергии активации и соответствующее увеличение предэкспоненциального множителя показывает, что проводимость осуществляется по центрам локализации ионно-имплантированной примеси. Как показывает рис. 4, при некотором значении относительной концентрации ионно-имплантированой примеси происходит перезахват уровня Ферми собственными состояниями, которые и обеспечивают дальнейший перенос электронов. Качественно поведение расчетных и экспериментальных зависимостей согласуется.

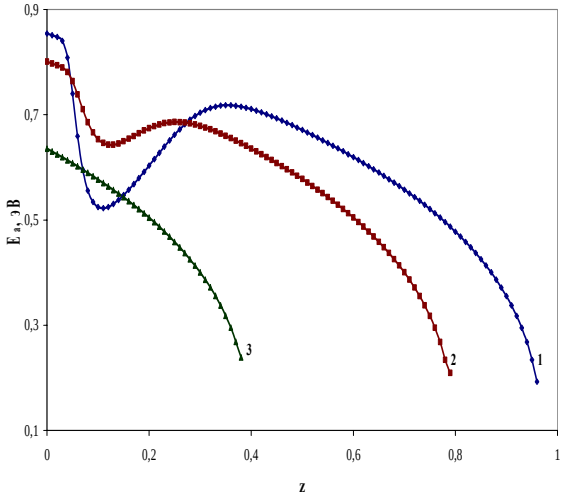

Рис. 4. Зависимость энергии активации проводимости от относительной концентрации ионно-имплантированной примеси: 1 – при x = 0,03; 2 – при x = 0,2; 3 – при x = 0,6

Заключение

Показано, что характер зависимостей электрофизических свойств пленок фталоцианина от дозы ионно-имплантированного железа может быть объяснен в рамках многоуровневой модели прыжковой проводимости. Установлено, что во фталоцианине электроперенос может происходить как по собственным, так и по примесным центрам локализации, в зависимости от концентрации ионно-имплантированной примеси и концентрации адсорбированного кислорода.

Работа выполнена в рамках программы «Конвергенция».

Список литературы

1. *Forrest S.R.* // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97. – P. 1793.
2. *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. – М.: Мир, 1988. – 342 с.
3. *Wright J. D.* // Progr. Surf. Sci.– 1989.– Vol. 31. – P. 1.
4. *Pochtenny A.E., Fedoruk G.G., Ilyushonok I.P.* et al. // Electron Technology. – 2000. – Vol. 33. – № 1/2. – P.145.
5. *Белый И.М., Бочаров В.Ф., Поплавский В.В., Почтенный А.Е., Ратников Э.В.* //. А.с. 1625258 СССР.
6. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

HOPPING CONDUCTIVITY OF ION-IMPLANTED ORGANIC FILMS: THEORY AND EXPERIMENT

V.K. Dolgiy, A.E. Pochtenny
Belarusian State University of Technology,
Sverdlova Str. 13a, 220050 Minsk, Belarus, e-mail: pae@tut.by

The electrical conduction, activation energy and tunneling factor of metal-free phthalocyanine films were measured depends on the fluence of iron positive ions with 15 keV energy. The experimental data was compared with calculation in framework of multi-level model of hopping conduction. It is shown that the conduction of ion-implanted phthalocyanine films is provided by electron hopping transport through intrinsic states, impurity states, and through both intrinsic and impurity electron states.