

МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ЛАЗЕРНО-НАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК N,N-ДИМЕТИЛДИИМИДА ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.Н. Лаппо, А.В. Мисевич, А.Е. Почтенный, О.М. Стукалов*, Г.К. Жавнерко**

Белорусский государственный технологический университет

*Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси

**Институт химии новых материалов НАН Беларуси

1. Введение

Поликристаллические пленки органических красителей являются перспективными материалами для оптоэлектроники, газовой сенсорики и молекулярной электроники [1-3]. Однако, их практическое применение сдерживается недостаточным знанием механизма влияния примесей на электрофизические свойства органических материалов. Особенно важен здесь адсорбированный из атмосферы кислород, концентрация которого зависит от морфологии пленок, причем связь между морфологией пленок, концентрацией адсорбированного кислорода и электрофизическими свойствами в настоящее время не установлена. В связи с этим целью работы было получение тонких пленок органических полупроводников на основе N,N-диметилдиимида перилентетракарбонической кислоты (МРТС) с управляемой морфологией и исследование связи морфологии с электрофизическими свойствами пленок.

2. Методика эксперимента

Пленки МРТС были получены методом лазерного распыления в вакууме порошкообразной мишени с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из слюды для исследования морфологии методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), кремния для исследования морфологии методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), поликора с встречно-штыревой системой электродов для электрофизических измерений и стекла для оптических измерений. При этом одна серия образцов была напылена на подложки с температурой 20°C, а другая серия – на подложки с температурой 150°C.

Морфология поверхности пленок изучалась на атомно-силовом микроскопе Фемтоскан-001 и на растровом электронном микроскопе Hitachi S120. Спектры поглощения в видимой области были получены на спектрофотометре SPECORD M40. Проводимость на постоянном токе и температурная зависимость проводимости в вакууме 10^{-2} Па измерялась электрометром В7Э-42. При этом использовался описанный ранее [2] метод циклической термодесорбции, заключающийся в следующем. Как известно [1-3], проводимость органических красителей, включая МРТС, зависит от концентрации адсорбированного кислорода, которая, в свою очередь, уменьшается при нагревании образца. Нагревание образца в вакууме до фиксированной температуры задает в образце фиксированную концентрацию молекул кислорода. Охлаждение образца в вакууме от этой температуры позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в образце. Последовательное нагревание образца до все более высоких температур и измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур позволяет получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и

том же образце. Поскольку зависимость проводимости образца G зависит от температуры T как

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

где G_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, измеренный набор температурных зависимостей позволяет определить набор значений G (при определенной температуре, например, 300 К), G_0 и E_a , соответствующих различным концентрациям адсорбированных молекул кислорода.

3. Результаты и их обсуждение.

На рис. 1 приведены изображения поверхности пленок МРТС, осажденных на подложки с различной температурой, полученные методом АСМ в контактном режиме. Пленки МРТС толщиной 100 нм представляют собой поликристаллическую структуру с характерным размером кристаллитов 60 – 100 нм. Изображения показывают, что пленки, осажденные на горячую подложку, имеют более развитую поверхность, то есть больший размах высот и больший объем межзеренных промежутков.

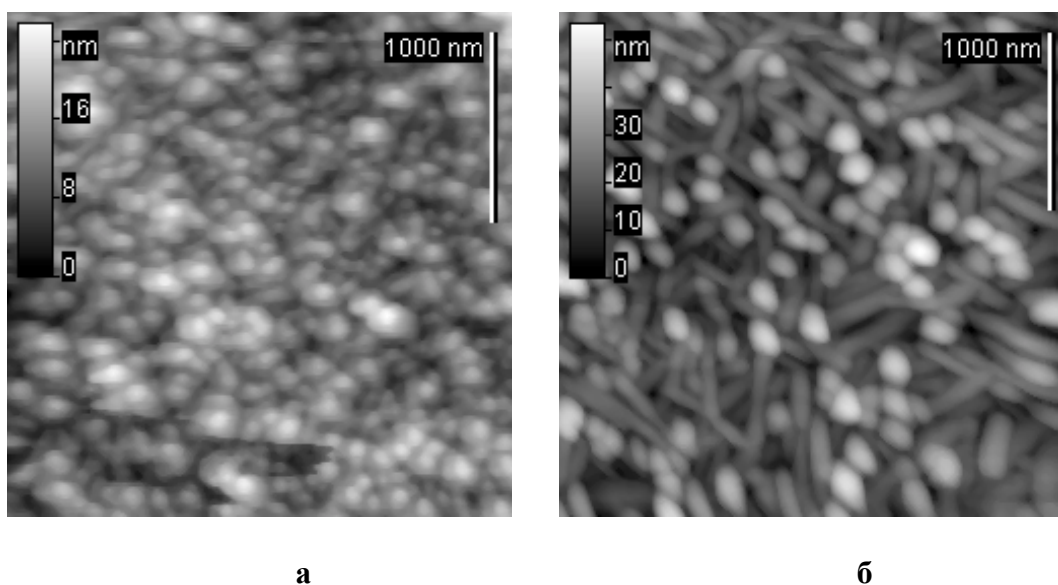


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки МРТС толщиной 100 нм.

- а) пленка, напыленная на подложку с температурой 20°C;
- б) пленка, напыленная на подложку с температурой 150°C

Поскольку адсорбция кислорода в поликристаллической пленке происходит преимущественно на межзеренных границах [2], то концентрация адсорбированных молекул кислорода в пленке МРТС, напыленной на горячую подложку, будет больше, чем в пленке, напыленной на подложку при комнатной температуре.

Для подтверждения достоверности результатов АСМ сопоставим их с результатами РЭМ. На рис. 2 приведены изображения поверхности пленок МРТС, осажденных на подложки с различной температурой, полученные методом РЭМ. Изображения показывают, также как и изображения АСМ, что пленки, осажденные на горячую подложку, имеют более развитую поверхность.

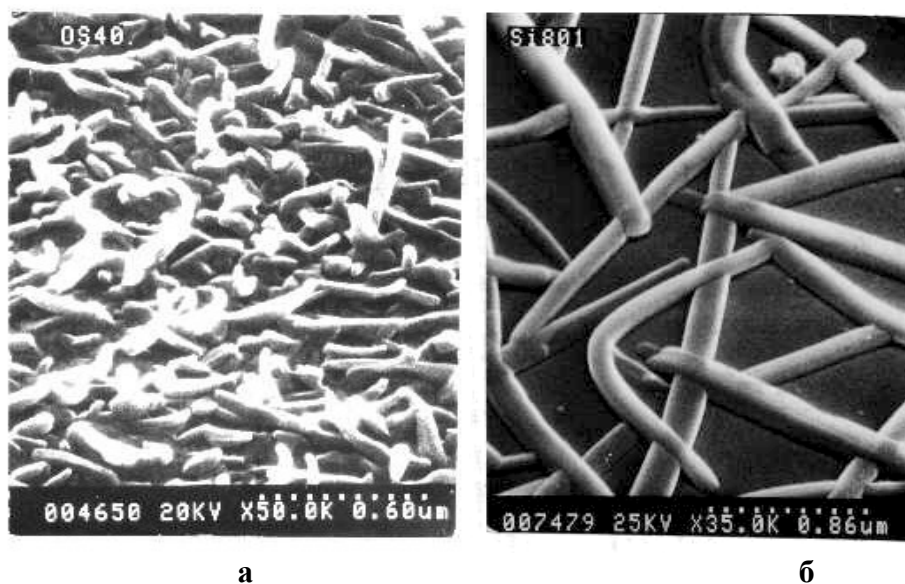


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности пленки МРТС толщиной 100 нм.
 а) пленка, напыленная на подложку с температурой 20°C;
 б) пленка, напыленная на подложку с температурой 150°C

Спектроскопические исследования показали (рис. 3), что у обоих образцов совпадают пики поглощения, которые проявляются при длинах волн 478 нм и 570 нм. Это свидетельствует об одинаковой структуре МРТС внутри зерен. Следовательно, возможные различия электрофизических характеристик пленок с различной морфологией могут быть связаны в первую очередь с различной концентрацией кислорода, адсорбированного в межзеренных промежутках поликристаллических структур.

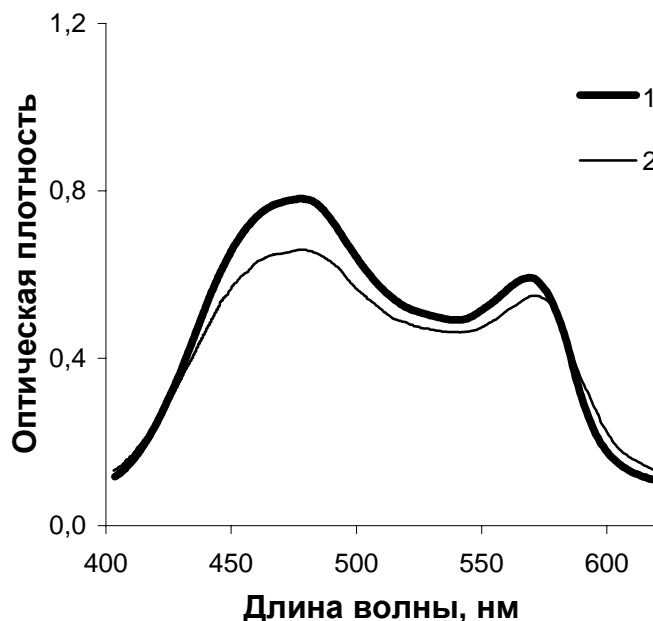


Рис. 3. Спектры поглощения пленок МРТС, осажденных при температурах 20°C (1) и 150°C (2).

На рис. 4 приведена зависимость энергии активации E_a пленок МРТС от температуры T_a начала охлаждения пленок при измерениях методом циклической термодесорбции. Каждая точка на приведенных кривых соответствует различной концентрации адсорбированного кислорода, которая уменьшается при увеличении T_a . Следовательно, указанные кривые качественно описывают зависимость E_a от концентрации адсорбированных молекул кислорода. При фиксированном значении энергии активации, температура начала охлаждения для двух образцов отличается (см. рис. 4). Для пленки, напыленной на подложку при температуре 150°C , эта температура меньше, чем для пленки, напыленной при температуре 20°C . Следовательно, концентрация адсорбированных молекул кислорода для образца, полученного на подложке при температуре 150°C , больше, чем для образца, полученного на подложке при температуре 20°C , что соответствует экспериментальным данным по АСМ.

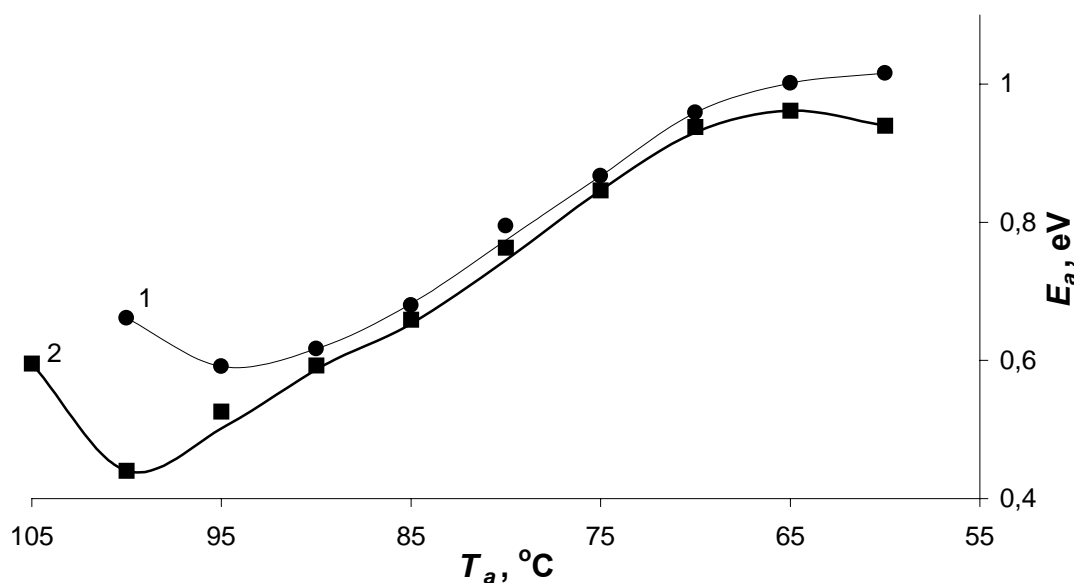


Рис. 4. Зависимость энергии активации пленок МРТС, напыленных на подложку с температурой 20°C (1) и 150°C (2), от температуры начала охлаждения.

Для интерпретации полученных результатов используем модель двухуровневого прыжкового переноса электронов, считая, что одна система уровней соответствует собственным состояниям электронов в межзеренных промежутках МРТС, а вторая – состояниям адсорбированного кислорода. Эти две системы уровней отличаются радиусами локализации электронов. Радиус локализации электронов, соответствующий собственным состояниям, обозначим a_1 , а радиус локализации электронов в примесных состояниях соответственно a_2 , причем $a_2 > a_1$.

Проводимости G_1 и G_2 , обусловленные каждой системой уровней, можно представить как

$$G_1 = (G_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_{a1}}{kT}\right) \quad G_2 = (G_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_{a2}}{kT}\right) \quad (2)$$

где G_{03} – постоянная, зависящая от радиуса локализации; $\alpha = 1,73$ – трехмерная перколяционная константа; n_1 и n_2 – концентрации центров локализации,

соответствующие собственным и примесным состояниям; E_{a1} и E_{a2} – энергии активации собственной и примесной проводимости соответственно. Величины E_{a1} и E_{a2} определяются соотношениями

$$E_{a1} = \frac{1,61e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_{a2} = \frac{1,61e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (3)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость.

Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях должны быть связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = n = const, \quad (4)$$

так как примесные уровни образуются за счет отщепления уровней от зоны, обеспечивающей электроперенос в материале без примесей. Тогда проводимость в материале, содержащем примеси, будет равна

$$G = G_1 + G_2. \quad (5)$$

При этом температурная зависимость проводимости будет описываться соотношением (1), а наблюдаемая экспериментально энергия активации проводимости, входящая в это соотношение, может быть вычислена как

$$E_a = -\frac{\partial(\ln G)}{\partial(1/kT)}, \quad (6)$$

что при использовании выражений (2) – (5) приводит к соотношению

$$E_a = \frac{E_{a1}G_1 + E_{a2}G_2}{G_1 + G_2}. \quad (7)$$

Величина предэкспоненциального множителя в температурной зависимости проводимости должна в этом случае вычисляться как

$$G_0 = G \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (8)$$

На рис. 5 сопоставляются расчетные и экспериментальные данные для энергии активации в зависимости от относительной концентрации примеси $x = n_2/n_1$, экспериментальная зависимость рассчитана по формулам (2) – (5). Расчеты проведены с использованием значений $n_1 + n_2 = 3,3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, $a_1 = 0,0875 \text{ нм}$, $a_2 = 0,09 \text{ нм}$, $\epsilon = 1$. Единичное значение диэлектрической проницаемости использовалось в связи с малыми значениями среднего расстояния между центрами локализации в органических красителях, что не позволяет пользоваться макроскопическими значениями параметров экранирования поля. Соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что электропроводность поликристаллических пленок

МРТС обусловлена прыжковым переносом электронов по совместной системе собственных состояний и состояний адсорбированного кислорода.

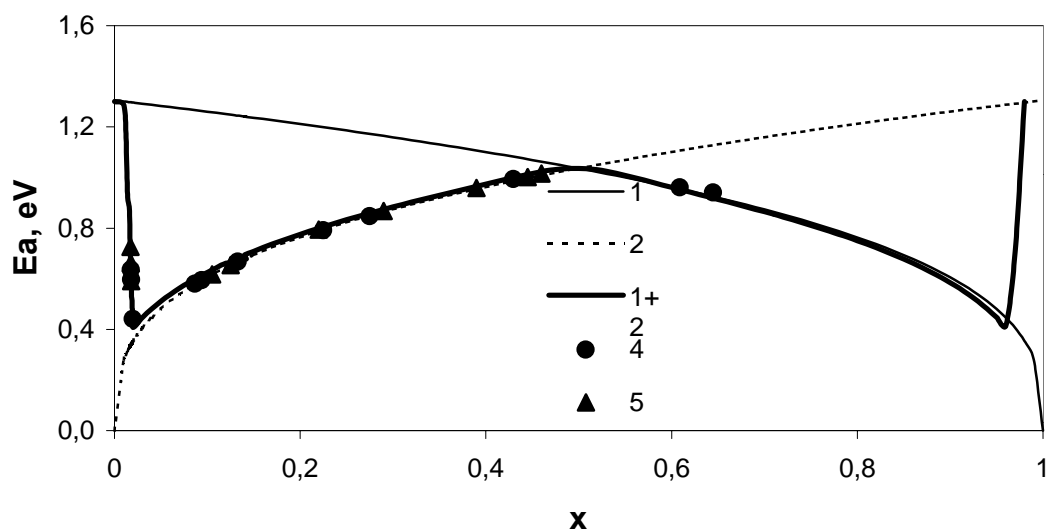


Рис. 5. Теоретические зависимости энергии активации от относительной концентрации примеси: при переносе по собственным (1), по примесным состояниям (2), по системе двух состояний (кривая 1+2) и экспериментальные зависимости для пленок, напыленных на подложку с температурой 150°C (4) и 20°C (5).

4. Заключение

Методами АСМ, РЭМ, оптической спектроскопии в видимой области спектра показано, что пленки представляют собой поликристаллическую структуру с характерным размером кристаллитов 60 – 100 нм. Сопоставление результатов АСМ, оптической спектроскопии и электрофизических измерений показало, что температура подложки при напылении МРТС определяет морфологию пленки и, следовательно, концентрацию адсорбированного из атмосферы кислорода. Проводимость пленок обусловлена прыжковым переносом электронов по межкристаллитным промежуткам и определяется концентрацией адсорбированного атмосферного кислорода. Достоверность результатов обеспечивается использованием дополняющих друг друга независимых экспериментальных методик и согласием экспериментальных и расчетных данных.

Работа выполнена при поддержке Межвузовской программы «Низкоразмерные системы» (грант ГБ21-066) и Государственной программы фундаментальных исследований «Поверхность» (грант ГБ21-102).

Литература

1. Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре, *Молекулярные полупроводники*, Мир, Москва (1988)
2. А. Е. Почтенный, Д. И. Сагайдак, Г. Г. Федорук, А. В. Мисевич, *ФТТ* **40**, 773 (1998)
3. J. D. Wright, *Progr. Surf. Sci.* **31**, 1 (1989)