

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.216

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ИЗ
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК
ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ФТАЛОЦИАНИНА ВАНАДИЛА****Д. В. Корешков, Н. Л. Левшин, П. А. Форш, С. Г. Юдин****(кафедра общей физики и молекулярной электроники)*

E-mail: forsh@vega.phys.msu.ru

Исследованы частотные зависимости проводимости ленгмюровских пленок модифицированного фталоцианина ванадила в вакууме и при адсорбции донорных и акцепторных молекул. Обнаружено, что адсорбция молекул NO_2 и CH_4O приводит к росту проводимости пленок на несколько порядков при измерениях на частотах $f < 10$ кГц. Показано, что в вакууме и при адсорбции акцепторных молекул наиболее вероятным является прыжковый механизм переноса носителей заряда (дырок) по локализованным состояниям. В случае адсорбции донорных молекул определяющую роль может играть ионная проводимость.

Введение

Пленки Ленгмюра–Блоджетт являются удобным модельным объектом для изучения структур, обладающих пониженной размерностью. В настоящее время синтезированы пленки, претерпевающие сегнетоэлектрический фазовый переход [1] и обладающие магнитными свойствами [2]. Поэтому пленки Ленгмюра–Блоджетт представляют большой интерес для создания структур молекулярной электроники. Особое внимание привлекает кардинальное изменение свойств пленок при фазовых переходах, в том числе и переходах, которые наблюдаются лишь в сверхтонких пленках и исчезают при увеличении числа нанесенных слоев [3, 4]. Для понимания происходящих фазовых превращений и их успешного применения на практике необходимо знать механизмы проводимости в ленгмюровских пленках. Эти пленки являются высокоомными материалами. Поэтому большое влияние на механизмы проводимости оказывает степень чистоты исходного материала, а также внешние воздействия. В настоящей работе исследовалась проводимость ленгмюровских пленок фталоцианина ванадила. Использование фталоцианинов в качестве красителей делает изучение ленгмюровских пленок на их основе интересным с практической точки зрения. В качестве активного воздействия на проводимость пленок фталоцианина ванадила была выбрана адсорбция донорных молекул CH_4O и акцепторных NO_2 . Существенное влияние адсорбции акцепторных молекул на проводимость фталоцианинов отмечалось в работе [5].

Методика эксперимента

Для экспериментальных измерений использовались пленки модифицированного фталоцианина ванадила ($\text{PcVO}(\text{R}_4)$, где $\text{R} = \text{SO}_2\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$). Пленки $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ получали методом Ленгмюра–Шефера при комнатной температуре посредством снятия с поверхности воды их монослоев при поверхностном давлении $5 \div 12$ мН/м, рН 6.0. Этот метод позволяет получить пленки X-типа с одной стороны подложки. На рис. 1 представлены зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу PcVO . Кривая 1 соответствует сжатию монослоя, кривая 2 — растяжению. Из зависимости 1 отчетливо видно фазовое состояние пленки на поверхности воды: область с $\pi < 1$ мН/м является аналогом газовой фазы, $1 \text{ мН/м} < \pi < 4 \text{ мН/м}$ — аналог жидкорасширенной среды, $4 \text{ мН/м} < \pi < 12 \text{ мН/м}$ — жидкоконденсированное состояние, $\pi > 12 \text{ мН/м}$ — аналог твердой фазы и агрегированного состояния. Несовпадение зависимостей для случаев растяжения и сжатия свидетельствует о процессах агрегации при больших давлениях ($\pi > 12$ мН/м). Экстраполяция зависимости к нулевому давлению позволяет получить значение площади, занимаемой одной молекулой, равное $\sim 120 \text{ \AA}^2$. Монослои $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ получали на поверхности воды внесением раствора фталоцианина ванадила в хлороформе с концентрацией $1 \div 3 \cdot 10^{-2}$ вес.%. Толщина пленок — 5, 10 и 15 монослоев. Изучение структуры пленок с помощью сканирующего туннельного микроскопа показало упорядоченность их структуры начиная с одного монослоя.

*) Институт кристаллографии РАН им. А. В. Шубникова.

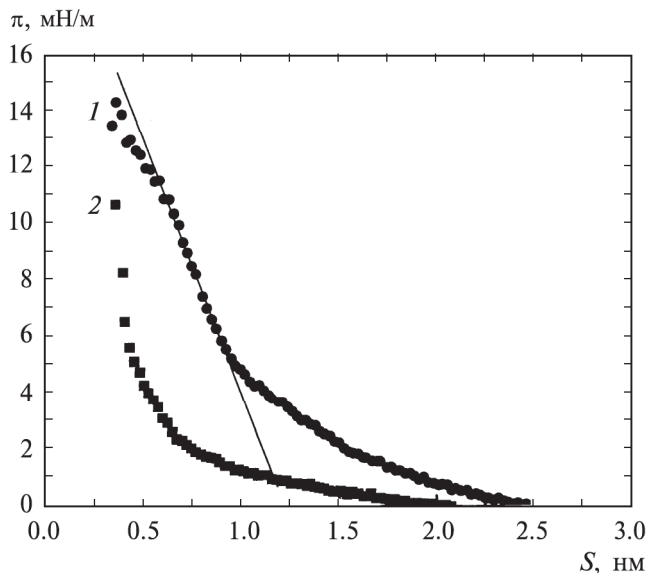


Рис. 1. Зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу $\text{PcVO}(\text{R}_4)$. Кривая 1 соответствует сжатию монослоя, кривая 2 — растяжению. Экстраполяция к оси абсцисс позволяет оценить площадь, приходящуюся на одну молекулу $\text{PcVO}(\text{R}_4)$

Полученные образцы обладали системой алюминиевых электродов площадью 1 мм^2 , расположенных на границе пленка–подложка и на внешней поверхности пленки. Алюминиевые контакты напылялись в вакууме при комнатной температуре подложки. Отсутствие влияния алюминиевых контактов на свойства лангмюровских пленок обсуждалось в работе [6]. Проводимость измерялась на переменном сигнале в области частот $f = 5 \text{ Гц} \div 13 \text{ МГц}$ с помощью импеданс-анализатора НР 4192А. Исследованные в работе пленки $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ обладали проводимостью p -типа. Во время измерений температура образца поддерживалась равной $T = 300 \text{ К}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 (кривая 1) представлены измеренные в вакууме частотные зависимости проводимости (σ) пленок $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ толщиной 5 монослоев. Погрешность измерений не превышает размера точек на экспериментальных кривых. Аналогичные зависимости были получены на пленках $\text{PcVO}(\text{R}_4)$, имеющих толщину 10 и 15 монослоев. Из рис. 2 видно, что проводимость образца возрастает с увеличением частоты подаваемого на пленку напряжения. Эту зависимость в областях $f < 40 \text{ кГц}$ и $f > 500 \text{ кГц}$ можно экстраполировать степенной функцией $\sigma \sim \omega^n$ ($\omega = 2\pi f$), где $n \approx 1.3$ при $f < 40 \text{ кГц}$ и $n \approx 1.6$ при $f > 500 \text{ кГц}$. В промежуточной области частот $40 \text{ кГц} < f < 500 \text{ кГц}$ проводимость слабо зависит от частоты.

В молекулярных кристаллах $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ перенос носителей заряда между отдельными молекулами

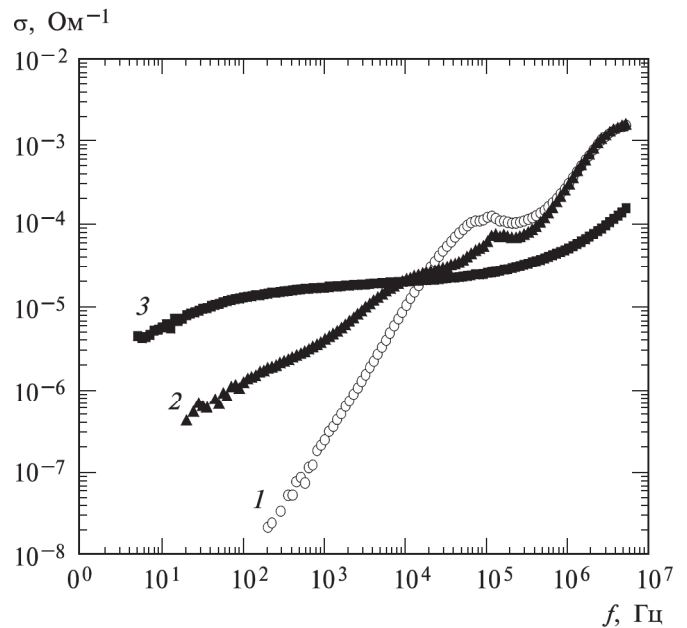


Рис. 2. Частотные зависимости проводимости пленок $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ толщиной 5 монослоев, измеренные в вакууме (1) и при адсорбции молекул NO_2 (2) и CH_4O (3)

может осуществляться посредством прыжков между локализованными электронными состояниями. В случае бесфононного прыжкового механизма проводимости должна наблюдаться степенная зависимость проводимости от частоты $\sigma \sim \omega^n$ с показателем степени $n = 1$ при низких [7] и $n = 2$ при высоких [8] температурах. Переходной области температур, в которой происходит смена показателя n (с $n = 1$ на $n = 2$), может соответствовать зависимость $\sigma \sim \omega^n$ с показателем $n = 1.3 \div 1.6$, которую мы наблюдали в экспериментах, проводимых при комнатной температуре. Отметим, что степенная зависимость $\sigma \sim \omega^{1.5}$ наблюдалась ранее в пленках BaHPO_4 в работе [9].

Измерения показали, что при $f = 0$, а также при низких частотах ($f < 200 \text{ Гц}$) проводимость пленки практически отсутствует. Полученные результаты являются аргументом в пользу бесфононного механизма, поскольку прыжковая проводимость на постоянном токе может осуществляться с участием фононов, а вклад бесфононной составляющей должен быть равен нулю [10]. В случае приложения к образцу переменного напряжения ситуация изменяется. Пусть в нашей пленке имеется случайное распределение локализованных состояний. Тогда среди этих состояний найдется такая пара локальных уровней, разность энергий которых будет точно равна энергии кванта $\hbar\omega$. Поэтому бесфононные туннельные переходы при измерениях на переменном токе становятся возможными. Отметим, что отсутствие вклада фононного механизма проводимости в настоящее время неясно.

Перегиб на частотной зависимости проводимости в области частот $40 \div 500$ кГц может быть связан с существованием двух групп локализованных состояний. Эти группы могут быть разделены интервалом энергий, в котором нет разрешенных уровней. При возрастании частоты переменного электрического поля ($f > 500$ кГц), прикладываемого к образцу, увеличивается энергия квантов $\hbar\omega$ и появляется возможность перескоков электронов с уровней нижней группы на состояния верхней группы. Эти переходы и увеличивают проводимость в области высоких частот.

Рассмотрим влияние адсорбции донорных и акцепторных молекул на частотные зависимости проводимости пленок фталоцианина ванадила. Как видно из рис. 2 (кривые 1 и 2), возрастание проводимости $PcVO(R_4)$ при адсорбции акцепторных молекул NO_2 не превышало полутора порядков величины в области низких частот ($f < 1$ кГц). В области высоких частот ($f > 10$ кГц) рост проводимости при адсорбции NO_2 не наблюдался. По-видимому, при высоких частотах дополнительные дырки, появившиеся в пленке в результате адсорбции NO_2 , ведут себя подобно связанным зарядам, которые имеются в $PcVO(R_4)$ и создают ее дипольный момент. Как и в работе [5], время установления адсорбционного равновесия не превышало 20 мин. Адсорбция молекул NO_2 приводила к частично необратимому изменению проводимости, что свидетельствует о прочной химической связи этих молекул с молекулами фталоцианина.

Адсорбция молекул метанола, которые проявляют донорные свойства, должна приводить к уменьшению проводимости материала p -типа. Вместе с тем на рис. 2 (кривая 3) мы видим существенное увеличение проводимости в области частот $f < 10$ кГц. Другим следствием адсорбции CH_4O является резкое ослабление зависимости проводимости от частоты. Оба этих фактора говорят в пользу изменения механизма проводимости в пленках фталоцианина ванадила при адсорбции молекул метанола. В условиях адсорбции CH_4O при давлении насыщенных паров появляются условия для смены электронного механизма проводимости на ионный, эффективность которого, по-видимому, меньше зависит от частоты приложенного к пленке электрического поля. На фоне весьма низкой проводимости фталоцианина ванадила в вакууме включение механизма ионной проводимости должно приводить к увеличению σ . В условиях больших заполнений поверхности (а в нашем случае и всего объема сверхтонкой пленки $PcVO(R_4)$) на ней в результате полимолекулярной адсорбции формируется сплошная многослойная пленка адсорбционной фазы. В этой фазе присутствует достаточное количество ионов (CH_3^+ и OH^-), образующихся при диссоциации молекул CH_4O . Отметим, что на

поверхности твердых тел константы диссоциации возрастают на много порядков [11]. Адсорбция молекул CH_4O на пленках фталоцианина ванадила носила обратимый характер. Вакуумирование образца приводило к восстановлению первоначальной зависимости $\sigma(f)$.

Заключение

Таким образом в настоящей работе были исследованы частотные зависимости проводимости пленок $PcVO(R_4)$ в вакууме и в условиях адсорбции донорных и акцепторных молекул. На основании анализа формы зависимостей $\sigma(f)$ было сделано заключение о наиболее вероятном механизме проводимости. Исследование влияния адсорбции донорных и акцепторных молекул на проводимость пленок $PcVO(R_4)$ позволяет рассмотреть эффективность других механизмов проводимости, которые начинают работать в условиях контакта пленки с газовым окружением.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-02-16446). Исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования физического факультета МГУ. Авторы выражают благодарность профессору Е. А. Лукьянцу за предоставление фталоцианинов, синтезированных в НПО «НИОПИК» (Москва) и А. Т. Златкину за исследование пленок фталоцианина ванадила методом туннельной микроскопии.

Литература

1. Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П. и др. // УФН. 2000. **170**, № 3. С. 247.
2. Tishin A.M., Snigirev O.V., Khomutov G.B. et al. // JMMM. 2001. **234**. P. 499.
3. Левшин Н.Л., Юдин С.Г. // Высокомолекул. соедин. 2004. **46**, № 11. С. 1981.
4. Гейвандов А.Р., Юдин С.Г., Фридкин В.М. и др. // ФТТ. 2005. **47**, № 8. С. 1528.
5. Kiselev V.F., Kurylev V.V., Levshin N.L. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. **42**, № 2. P. K61.
6. Гакель В.Р., Юдин С.Г., Дорошенко В.С., Давыдова Н.Н. // Электроника органических материалов. М., 1985. С. 173.
7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // ЖЭТФ. 1981. **81**. С. 406.
8. Gilbert M.H., Adkins C.J. // Phil. Mag. 1976. **34**. P. 143.
9. Trivedi T.R., Oza A.T., Patel V.A., Arora S.K. // Cryst. Res. Technol. 2000. **35**, № 5. P. 615.
10. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М., 1984.
11. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М., 1979.

Поступила в редакцию
27.01.06