

На правах рукописи

ЛЕОНОВ ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**Получение и исследование двухкомпонентных структур
на основе фталоцианинов**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Пахомов Лев Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Зеленцов Сергей Васильевич

доктор химических наук, профессор
Крашенинников Александр Иванович

Ведущая организация: Институт Химии высокочистых веществ
РАН

Защита состоится « _____ » _____ 2008 г. в 10.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.166.08 при Нижегородском государственном университете им. Н.И.Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского

Автореферат разослан « _____ » _____ 2008 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Сулейманов Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Наиболее перспективным направлением практического применения молекулярных полупроводников, в частности фталоцианинов, является их использование в органических светоизлучающих устройствах (OLED), солнечных батареях и других областях электроники. Немало внимания и использованию их в чувствительных элементах датчиков (ЧЭД) - преобразователей первичной информации. К ним относятся измерители потоков электромагнитного излучения различных диапазонов энергии, датчики давления, температуры, определители компонентного содержания газовых и жидких смесей и т.д.

Несомненным преимуществом органических полупроводников (ОПП) является возможность широко варьировать их свойства, технологичность, экологичность, низкая стоимость.

Существует большое количество органических веществ различных классов, которые относят к органическим, или молекулярным полупроводникам.

В последние годы опубликовано много работ по физике и химии фталоцианина и его металлокомплексов. Несмотря на то, что они достаточно хорошо исследованы (первые работы по металлофталоцианинам относятся к 1930-1940 годам), интерес к этим соединениям не спадает до сих пор. Соединения фталоцианинового ряда привлекают внимание по многим параметрам: они химически инертны и термически устойчивы, образуют тонкие поликристаллические или аморфные пленки, технологичны, обладают полупроводниковыми свойствами.

Надо отметить, что почти для всех случаев применения фталоцианинов основным недостатком большинства из них является высокие значения их удельного сопротивления, обусловленные прежде всего низкой подвижностью и малой концентрацией носителей заряда.

Альтернативой синтезу новых производных фталоцианина с заданными свойствами является легирование пленок и кристаллов уже известных фталоцианинов, часто используемых по другому назначению (например, в качестве красителей). К модифицированию свойств органических полупроводников (ОПП) относится и создание двухкомпонентных структур, а также структур с границей фазового раздела.

К тому же, объемные свойства индивидуальных веществ часто не являются ни единственным, ни определяющим фактором при получении пленочных структур ОПП с определенными функциональными свойствами. В случае наноразмерных слоев большое значение имеют поверхностные свойства пленок, особенно тонких, границы раздела ОПП –подложка, ОПП-газовая среда, ОПП – металл, тем более, что большинство реальных устройств на основе ОПП являются многослойными. Современные нанотехнологии, постепенно стирают грани между фазовым и молекулярным контактом. Например, это можно утверждать для ультратонких слоев, полученных конденсацией из паровой фазы, или по методу Лэнгмюра – Блоджетт.

В отличие от газовых сред и разбавленных жидких растворов, в твердых двух- (много-) компонентных системах, состоящих из достаточно крупных молекул, межмолекулярное взаимодействие (ММВ) взаимодействие сильно возмущено как вследствие пространственных затруднений, так и по причине коллективного характера ММВ.

Величины ПИ, или СЭ для компонента в твердой матрице сильно отличаются от таковых для изолированных молекул. Известно, например, что значения энергии ионизации атомов в свободном состоянии составляют обычно 10-15 эВ в то время как для отрыва электрона от атома, находящегося в кристаллической матрице требуется энергия на один - два порядка меньше. Для неорганических полупроводников энергия ионизации атомов фосфора в решетке кремния составляет величину $\sim 0,045$ эВ, а его потенциал ионизации в вакууме – 10,5 эВ. В полупроводниках для чужой (примесной) молекулы ПИ и СЭ объединяют общим понятием энергия ионизации примеси.

Наиболее распространенным и удобными как для исследований, так и для практического использования, является пленочный тип структур (планарные технологии). Большинство современных устройств – это многослойные или объемнолегированные тонкопленочные гетероструктуры.

К сожалению, огромный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени как в области легирования молекулярных кристаллов (вплоть до больших концентраций), так и по созданию гетеропереходов ОПП – ОПП не представлен в системном виде с позиций межмолекулярного взаимодействия, в частности с точки зрения образования комплексов с переносом заряда, или водородной связи.

Целью работы является комплексное исследование межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия в двухкомпонентных твердофазных структурах на основе фталоцианина и его влияние на электрофизические (проводимость, энергия активации), оптические (ЭСП, ИК – спектры) и структурные свойства. При описании взаимодействия с ПЗ предполагалось получения корреляций между молекулярными свойствами компонентов Д-А систем (ПИ и СЭ) и фазовыми свойствами систем на их основе (проводимость, энергия активации).

Для этого нужно было решить следующие задачи:

- оценить эффективность известных методов легирования Рс,
- определить механизм влияния допантов акцепторного типа на проводимость пленок Рс,
- исследовать влияние водородной связи между молекулами матрицы и допанта на проводимость двухкомпонентных структур.

Научная новизна исследования

Впервые получен и исследован системный ряд двухкомпонентных тонкопленочных структур с донорно-акцепторным взаимодействием на основе фталоцианинов. В частности выявлена тенденция к увеличению

проводимости и уменьшению энергии активации двухкомпонентных структур с ростом ПИ (СЭ) второго компонента - акцептора.

Обнаружено, что допант, нанесенный в качестве поверхностного (второго) слоя, способен изменять кристаллическую структуру тонкой пленки фталоцианина (основы).

Предложен принцип допирования РСМ, основанный на увеличении подвижности носителей заряда.

Установлено, что введение допанта в аморфную пленку фталоцианина с последующим отжигом. приводит к максимальному эффекту повышения проводимости и, в то же время, стабилизирует электрофизические свойства полученной структуры.

Основные положения, выносимые на защиту

- Экспериментальные методики легирования тонких пленок фталоцианина путем создания двухслойных структур с допантом;
- Установленные зависимости термической энергии активации проводимости (ТЭАП) от ПИ акцепторов на примере ряда производных бензола;
- Схемы для объяснения увеличения проводимости и уменьшения энергии активации проводимости двухслойных структур с изменением ПИ допанта;
- Качественная модель для объяснения увеличения проводимости пленок хлорированного фталоцианина меди при их допировании карбамидом, основанная на увеличении подвижности носителей заряда.

Практическая значимость работы заключается в следующих результатах:

- определены закономерности изменения электрофизических свойств (проводимости) фталоцианинов при допировании;
- разработаны основы альтернативного классическому пути легирования органических полупроводниковых материалов, основанного на увеличении подвижности носителей заряда.

Личный вклад автора

Личный вклад диссертанта состоит в разработке методик экспериментов и их аппаратурного оформления, участии в проведении экспериментов, обработке и обсуждении их результатов, а также их оформлении в виде публикаций и докладов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора и двух глав, в которых приведены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение, а так же выводов и списка литературы. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста и включает 32 рисунка и 15 таблиц.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 03-02-17407-а "Исследование фотопроводимости микроструктур на основе молекулярных полупроводников в ближнем и среднем ИК- диапазоне" за 2003-2005 гг, программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Разработка

методов получения химических веществ и создание новых материалов" (Подпрограмма "Органические и гибридные наноструктурированные материалы для фотоники" в проекте Разработка методов получения и исследование наноразмерных гибридных структур на основе металлофталоцианинов для фотовольтаических и фотодетекторных устройств" за 2005-2007 гг), проекта ВЦП «Развитие потенциала высшей школы (2006-2008 гг.), подраздел 2.1.2.

Апробация результатов исследования

Основные результаты были представлены в виде докладов (устных и стендовых) на региональных, российских и международных научных конференциях: Шестой и Седьмой конференциях молодых ученых-химиков, Н.Новгород, май 2003 г.; Международной научной конференции “Химия твердого тела и современных микро- и нанотехнологий”, Кисловодск, сентябрь 2003 г.; Международной конференции “Полупроводники 2005”, Звенигород, 2005г.; International Conference of Electronic Processes in Organic Materials, Kyiv, May 24-29, 2004; международной научной конференции Пленки-2005, Москва, МИРЭА, ноябрь 2005г.; V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», 23–27 октября 2007 г., г. Москва;

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА I. Обзор литературы.

В главе приведен краткий перечень литературных данных, полученных по теме диссертации. Описаны основные свойства различных фталоцианинов, приведены данные по методам получения пленок фталоцианинов и их легирования. Подробно рассмотрены различные эффекты, описанные в литературе, которые возникают при взаимодействии фталоцианинов с различными допантами. На основании критического обзора литературных данных сделан вывод об отсутствии системных исследований по допированию, в частности об изменении электрофизических параметров фталоцианинов в зависимости от молекулярных характеристик допантов. Сделан вывод о недостаточной систематичности исследований, не позволяющей сделать какие-либо обоснованные заключения и обобщения по допированию фталоцианинов.

ГЛАВА II. Экспериментальная часть.

В этой главе описаны экспериментальные методики приготовления пленочных структур на основе фталоцианинов и исследования их свойств.

Описаны следующие методы:

- Метод сублимации в высоком вакууме, осуществленный на базе установки ВУП-5 (вариант для последовательной и для совместной сублимации компонентов),
- Метод введения допанта из раствора;

-Метод пьезорезонансного микровзвешивания для контроля толщины (массы) осаждаемых слоев и регулирования скорости осаждения вещества на подложку,

-Методики спектральных УФ- и ИК измерений,

-Методика измерения малых токов (10^{-8} - 10^{-13} Ом⁻¹см⁻¹) для определения проводимости двухслойных систем, как в вакууме, так и на воздухе.

ГЛАВА III. Результаты и их обсуждение.

В главе изложена основная содержательная часть работы.

Химические свойства веществ и их поведение при ММВ (в частности при образовании комплексов) оцениваются исследователями при помощи различных молекулярных параметров: редокс-потенциала, электроотрицательности, потенциалов ионизации, сродства к электрону и т.д.

Мы остановились на ПИ и СЭ, как наиболее изученных параметрах, поскольку их определение не входило в задачу нашего исследования. Однако литературный поиск не дал положительных результатов. Различия в величинах ПИ, и особенно СЭ, разных авторов составляли от 20 до 100 %.

Таблица 1. Литературные данные по ПИ и СЭ

Вещество	СЭ, эВ	ПИ, эВ
Хлоранил	2,4	9,85
	2,45	9,9
	2,78	9,74
Пикриновая к-та	2,69	11,28
Тринитробензол	2,63	10,96
	2,63	
Тринитротолуол	1,7	10,59
Дурохинон	1,622	9,1
	1,604	9,25
Антрахинон	1,59	9,25
	1,15	
	1,28	
Карбамид	-1,659	9,8
Фталоцианин	~1.3	~4,9-5,1

Таким образом, данные, полученные из литературы, требуют дополнительного уточнения и дополнения. В нашей работе для этого использовался теоретический расчет в программе Chem3D Ultra с использованием нескольких методов предлагаемых программой (AM1, MNDO, PM3). Значения, полученные расчетным методом, сравнивались с литературными. Метод AM1 – лучший из предложенных. Разница в расчетных и литературных значениях ПИ и СЭ для всех веществ приблизительно одинаковая и составляет 0,1-0,2 эВ. При этом полученные

значения близки к литературным данным. В связи с этим было решено использовать для дальнейших исследований результаты метода АМ1.

В работе исследовались тонкопленочные структуры (системы) на основе пяти различных фталоцианинов: $PcCu$, $ClPcCu$, $PcVO$, $PcPb$ и PcH_2 .

Одной из основных проблем, возникающих при работе с органическими полупроводниковыми веществами вообще, и фталоцианинами в частности, является плохая воспроизводимость экспериментальных результатов, обусловленная разными условиями получения пленок, разными условиями проведения измерений, которые оказывают значительное влияние на многие параметры исследуемых систем: реальная кристаллическая структура, электрофизические и оптические свойства. Поэтому любая работа, связанная с систематизацией данных, выявлением корреляций, должна начинаться со стандартизации условий эксперимента и сертификации индивидуальных веществ.

Для сертификации использовались методы ИК и электронной спектроскопии и электрофизические измерения.

Значения проводимости полученных пленок и энергии активации проводимости представлены в таблице 2. В целом эти данные соответствуют литературным, если условия экспериментов по получению пленок и измерению были близкими.

Таблица 2. Данные электрофизических измерений на пленках индивидуальных фталоцианинов

Материал	σ , $Om^{-1}cm^{-1}$	E_{A1} , эВ	E_{A2} , эВ
PcH_2	$3,4 \cdot 10^{-11} Om^{-1}cm^{-1}$	0,61	0,84
$PcPb$	$2,1 \cdot 10^{-10} Om^{-1}cm^{-1}$	0,56	0,76
$PcCu$	$1,2 \cdot 10^{-8} Om^{-1}cm^{-1}$	0,59	0,93
$PcVO$	$1,1 \cdot 10^{-10} Om^{-1}cm^{-1}$	0,82	1,31
Cl_xPcCu	$1,3 \cdot 10^{-12} Om^{-1}cm^{-1}$	1,36	2,26

Для исследования процесса легирования пленок PcM было использовано несколько способов введения допанта в тонкую пленку основного вещества, находящуюся в непосредственном контакте с металлическими электродами. Первый способ – введение примеси из растворителя (в виде капли с последующим выпариванием растворителя) в готовую пленку основного вещества. Преимуществом этого метода является его простота. Второй способ допирования – совместное осаждение допанта и основного вещества в высоком вакууме при их испарении из различных источников. Преимуществом данного метода является равномерное распределение примеси (предположительно молекулярной дисперсности) по объему основного вещества (матрицы). Третьим исследованным методом допирования является создание двухслойных структур, с последующим отжигом, в которых основное вещество – нижний слой, а слой допанта наносится сверху.

Наиболее простым способом введения примеси в матрицу является “растворный”. Этот метод предполагает растворение вещества допанта в каком-либо растворителе и нанесении раствора на пленку основного вещества с дальнейшим выпариванием растворителя.

Для начала было исследовано влияние растворителей на электрофизические свойства пленок фталоцианинов.

В целом, опыты показали, что взаимодействие пленок фталоцианинов с растворителем носит сложный и неоднозначный характер. Небольшие изменения проводимости могут быть вызваны скорее фазовыми изменениями самого фталоцианина, чем присутствием молекул растворителя в качестве примеси. Это было подтверждено опытами на РсРв, на пленки которого в двух параллельных опытах наносились чистый растворитель (бензол) и растворитель с хлоранилом. При этом рост проводимости в обоих случаях оказался одинаковым. А структурные изменения в пленках РсРв были подтверждены рентгенографически.

Вторым из предложенных методов приготовления допированных систем является метод совместной сублимации в вакууме. Этот метод был опробован на примере системы фталоцианин безметалльный (РсН₂)/хлоранил (ХА).

На рис. 1 представлена зависимость проводимости от содержания *n*-ХА в пленке фталоцианина. За нулевую точку взята проводимость пленки чистого РсН₂ толщиной 200 нм.

Начальный участок кривой (примерно 0-10 %) отражает резкий рост проводимости. Максимальное значение проводимости составляет величину $1,5 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, тогда как проводимость пленки чистого фталоцианина была равна $3 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Такое экстремальное увеличение проводимости связано, скорее всего, с образованием межмолекулярного комплекса с переносом заряда РсН₂/*n*-ХА, формирование которого было показано нами спектроскопически, и не меняет структуру исходной пленки образца.

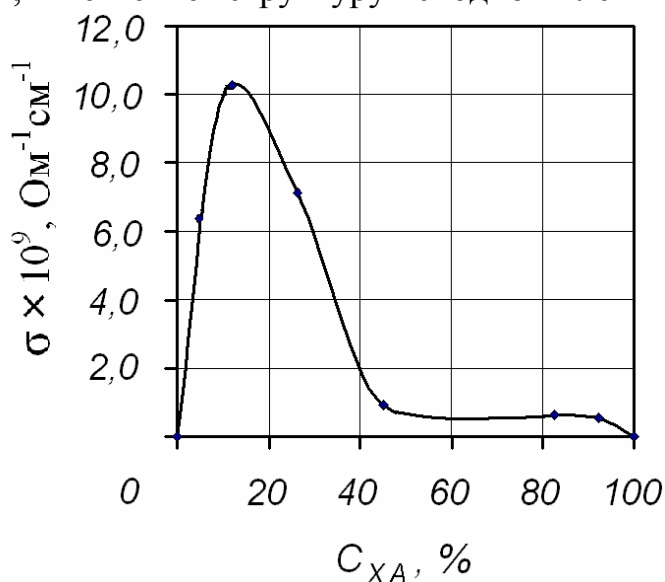


Рис. 1. Зависимость проводимости двухкомпонентной пленки от концентрации второго компонента

Такой вид изменения проводимости молекулярного органического полупроводника в зависимости от концентрации легирующей добавки (допанта) характерен для области малых концентрации допанта в случае его низкой растворимости в матрице. Если формирование твердой фазы происходит при быстром охлаждении совместного расплава или пара (молекулярного пучка, как в нашем случае), то переход П→Тв и Ж→Тв происходит в неравновесных условиях. Распад образовавшейся метастабильной (пересыщенный раствор) фазы на фазу твердого раствора допанта в матрице и собственную фазу допанта затруднен из-за малой скорости молекулярной диффузии в твердом теле и высокой энергии активации образования зародыша индивидуального компонента, что отмечалось в различных работах.

Влияние на проводимость двухкомпонентной системы ее структурных параметров подтверждается и рентгенографическими измерениями.

Также было замечено, что объемнолегируемые структуры более склонны к деградации – проводимость на максимуме снижается почти на порядок в течение месяца. Это, вероятно, вызвано нестабильностью пересыщенного раствора при температуре хранения образцов (комнатная).

Третьим методом допирования, исследованным в данной работе, является нанесение второго компонента на поверхность основного вещества путем термического испарения в вакууме с последующим отжигом.

Проводимость двухслойной пленки PcH_2/XA составляла величину на порядок меньше максимальной для объемно-легируемой структуры (те же компоненты).

Двухслойные структуры просты в изготовлении и более стабильны. К тому же есть основание полагать, что диффузия сравнительно небольших молекул в объем пленки фталоцианина идет хорошо, и молекулы допанта достаточно быстро проникают на всю глубину пленки.

Все полученные данные говорят в пользу двухслойных структур, и все дальнейшие электрофизические измерения были проведены преимущественно на двухслойных системах. Однако, для спектральных измерений использовались пленки, полученные совместной сублимацией.

Исследование полупроводников р-типа.

В нашей работе в качестве объектов исследовались как полупроводники р-типа, так и полупроводники п-типа. Первые представляют собой более простой случай, так как при допировании их акцепторами электронов исключается, например, возможность инверсии знака основных носителей заряда. Кроме того, сами допанты более устойчивы к кислороду, а структуры с их участием обладают большей стабильностью электро-физических параметров на воздухе.

Из выбранных объектов полупроводниками р-типа являются $PcCu$, $PcPb$, PcH_2 .

Спектральные характеристики структур фталоцианин/акцептор.

Электронные и ИК спектры поглощения пленок чистых и легированных фталоцианинов могут служить источником информации как о структуре базового вещества (матрицы), так и характере межмолекулярного взаимодействия между основным веществом и допантом. Электронные спектры поглощения пленок чистого PcH_2 и пленок, содержащих второй компонент (допант) представлены на рис. 2. В качестве второго компонента мы использовали ХА.

В УФ и ближней ИК областях спектра (350-1700 нм) двухкомпонентной пленки не наблюдается значительных отклонений от спектра чистого фталоцианина PcH_2 . Полосы поглощения хлоранила в этой области спектра также отсутствуют. Существенным же является появление плеча на Q-полосе, которое путем деконволюции легко выделяется в полосу с максимумом при 600 нм. Полоса может быть отнесена к переносу электрона от фталоцианина (донор) к *n*-ХА (акцептор), который легко представить следующей схемой:



В ИК-диапазоне полученного спектра (> 1000 нм) были обнаружены полосы, характерные для анион-радикала хлоранила (слабый мультиплет около 1650 см^{-1}), что также подтверждает факт переноса заряда.

Аналогичные проявления КПЗ можно увидеть и в спектрах поглощения двухкомпонентных пленок $PcPb$ /хлоранил, полученных совместным испарением из двух источников.

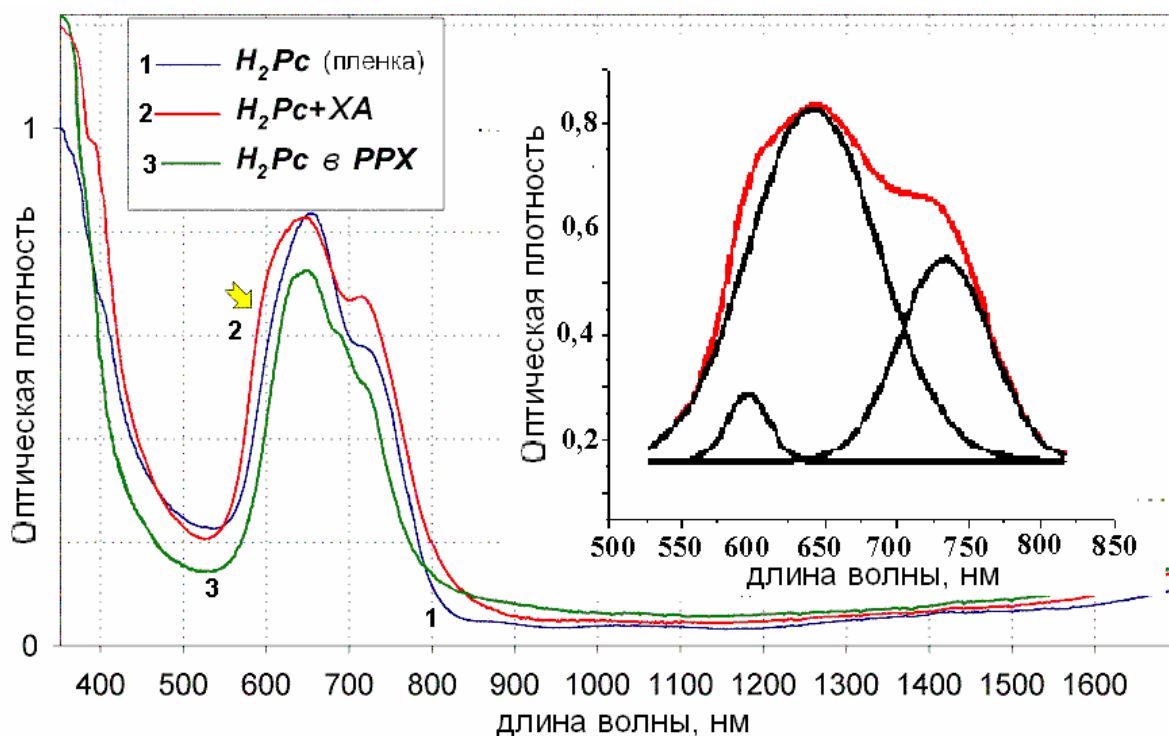


Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы PcH_2 -хлоранил в УФ-Видимой области

В таблице 3 приведены значения проводимости структур на основе РсРб и РсН₂.

Таблица 3. Сравнение темновой проводимости образцов, полученных совместной и последовательной сублимацией в вакууме

$\sigma_{\text{темн}}$ ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)	чистый Рс	Рс/ХА (объемное допирование)	Рс/ХА (двухслойные структуры)
РсРб	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$
РсН ₂	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$ (на пике)	$5,2 \cdot 10^{-8}$

При нанесении слоя второго компонента на пленку Рс можно предположить два механизма образования двухкомпонентной структуры и, следовательно, привести различные причины изменения электрофизических параметров (σ и ΔE) пленки Рс. Первый состоит в том, что при образовании четкой и стабильной во времени границы раздела фаз проводимость нижнего слоя, т.е. пленки Рс должна меняться из-за изменения концентрации носителей заряда, которое вызвано контактом с поверхностью второго компонента. Действительно, если считать РсМ полупроводником р-типа, то контакт двух фаз должен приводить или к повышению концентрации носителей (и соответственно проводимости). Величина отклика определяется разницей работ выхода электрона из фазы Рс и фазы допанта (аналогично эффекту Томсона). Мы имеем дело с акцепторами, и работа выхода электрона из фазы Рс < работы выхода из фазы допанта. Второй механизм предполагает диффузию второго компонента в объем пленки первого. В этом случае происходит образование КПЗ, т.е. перенос электронов от донора к акцептору происходит на молекулярном уровне.

При отсутствии данных по работе выхода и сравнительно малой энергии ММВ, в нулевом приближении можно использовать молекулярные потенциалы ионизации для ряда родственных веществ, используемых в качестве второго компонента, если они выступают в роли доноров, или (что лучше) энергии верхних занятых МО. Если второй компонент выступает в роли акцептора, то целесообразно для него использовать значения сродства к электрону (или энергию ВСМО) его молекул. Такое заключение можно обосновать исходя из малого возмущения энергий МО в совместной решетке слабо взаимодействующих молекул.

На рис. 3. представлена схема зависимости $\ln\sigma$ от $1/T$ для двухкомпонентной системы с одним и тем же основным веществом и различными допантами. Для этой схемы справедливо неравенство:

$$E_{a1} > E_{a2} > E_{a3} > E_{a4}$$

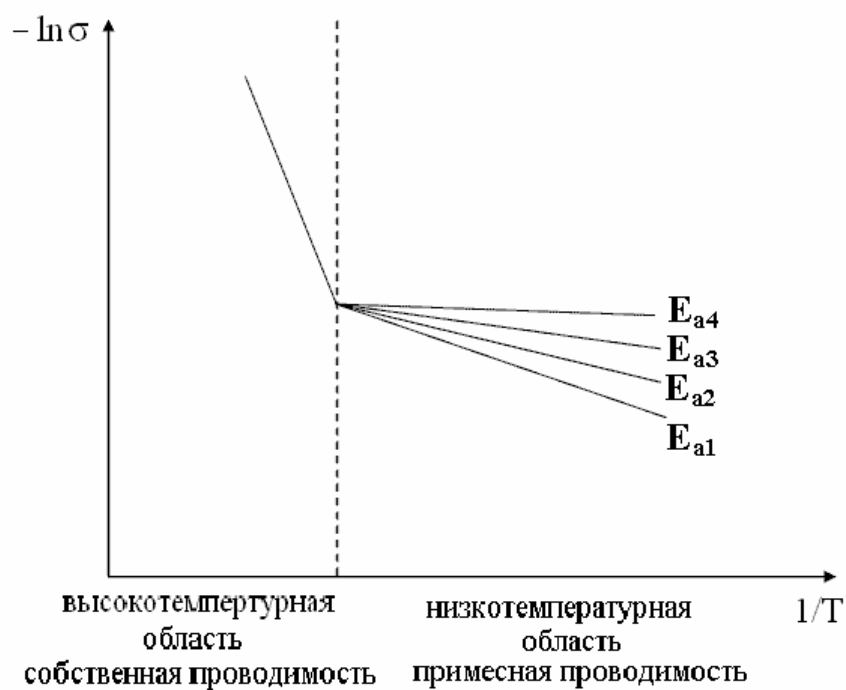


Рис. 3. Модельная схема зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ для двухкомпонентной системы с различными допантами

Эффект изменения E_a , возникающий при допировании, должен зависеть от силы акцепторных свойств допанта. Чем более сильным акцептором является допант, тем больше должно быть изменение E_a .

На рис. 4. представлена зависимость энергии активации проводимости двухслойной системы от ПИ допанта для систем PсPb/акцептор.

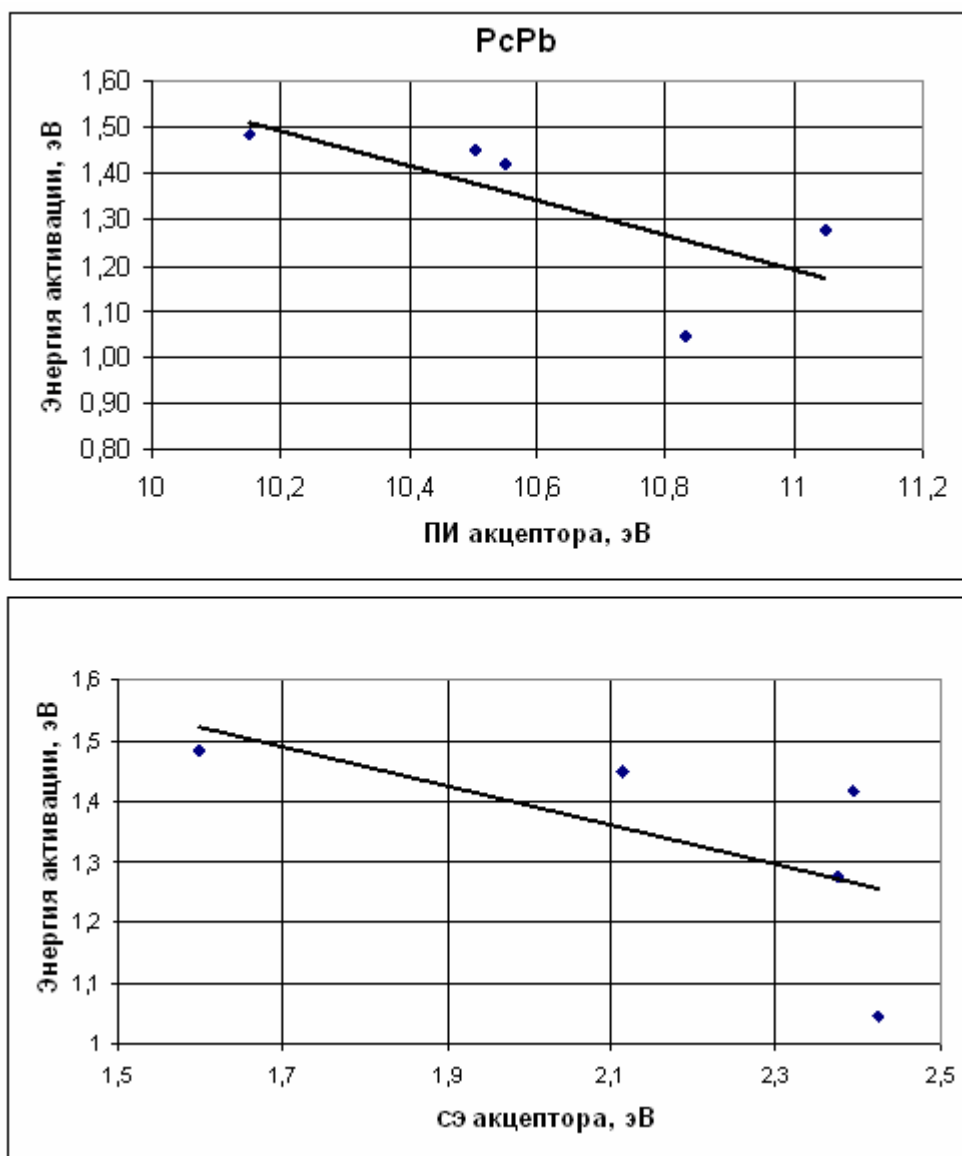


Рис. 4. Зависимость энергии активации PсPb от ПИ и СЭ допанта в двухслойной структуре

Здесь прослеживается тенденция к уменьшению энергии активации проводимости с увеличением ПИ и СЭ допанта. Отклонения (существенные) от прямой зависимости может объясняться наличием в веществе допанта компонентов с еще большим ПИ. Что, впрочем, мало вероятно, т.к. количество этой примеси в пленке фталоцианина будет слишком мало, чтобы оказать существенное влияние на свойства системы. Наиболее вероятной причиной является разница в геометрических параметрах молекул, которые для этих двух добавок превышают молекулярные размеры остальных акцепторов. Таким образом, чем больше молекула допанта, тем ближе она по размеру к молекулам основного вещества, и тем шире область существования твердых растворов замещения, обладающих, по всей видимости, большей проводимостью, чем в случае, например, межфазного контакта. Это косвенно

подтверждается степенью выпадения значений E_a для названных допантов из общей зависимости: для АХ она существенно больше, чем для ТНТ.

Аналогичные результаты получены и для систем РсCu/акцептор и РсН₂/акцептор.

Качественная интерпретация полученных данных может быть дана в рамках представлений о явлениях при контакте двух полупроводников. При контакте двух полупроводников происходит перенос электронов из материала с меньшим потенциалом ионизации в материал с большим. Схематически изображение такой модели приведено на рис.5.

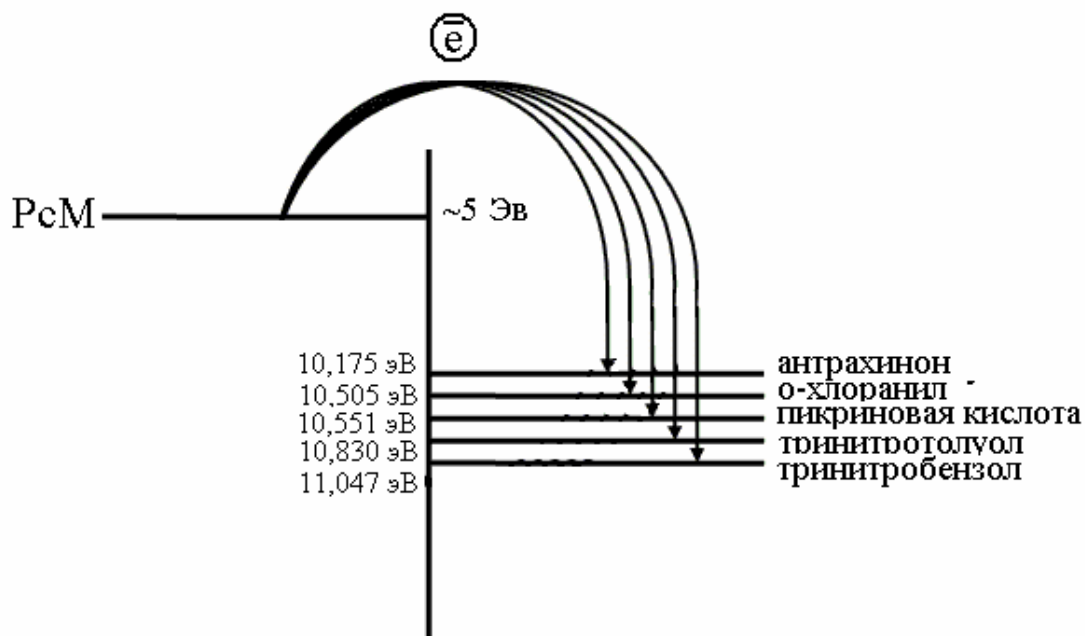


Рис. 5. Схема переноса электрона от фталоцианина к акцептору

Перенос электронов продолжается до тех пор, пока не выровняются значения уровней Ферми обоих полупроводников в приконтактной области. Таким образом, чем больше разность ПИ двух контактирующих материалов, тем больше электронов перетечет из одного (донора) в другой (акцептор). Здесь мы предположили, что в случае молекулярных кристаллов для близких допантов в сравнительно узком интервале потенциалов ионизации величины молекулярных потенциалов ионизации будут коррелировать с работой выхода электрона.

Большой экспериментальный материал, накопленный для неорганических полупроводников, хорошо укладывается в рамки этой модели. Исследованные нами системы на ОПММ также не противоречат этой теории. Однако не стоит забывать об особенностях органических материалов. Так, например, нельзя исключать роль диффузии при контакте.

Полупроводники n-типа

Определение энергии активации проводимости в случае полупроводников р-типа были проведены только для РсVO. На рис. 6. показан график зависимости энергии активации проводимости от ПИ использованного допанта для двухслойных структур РсVO/допант.

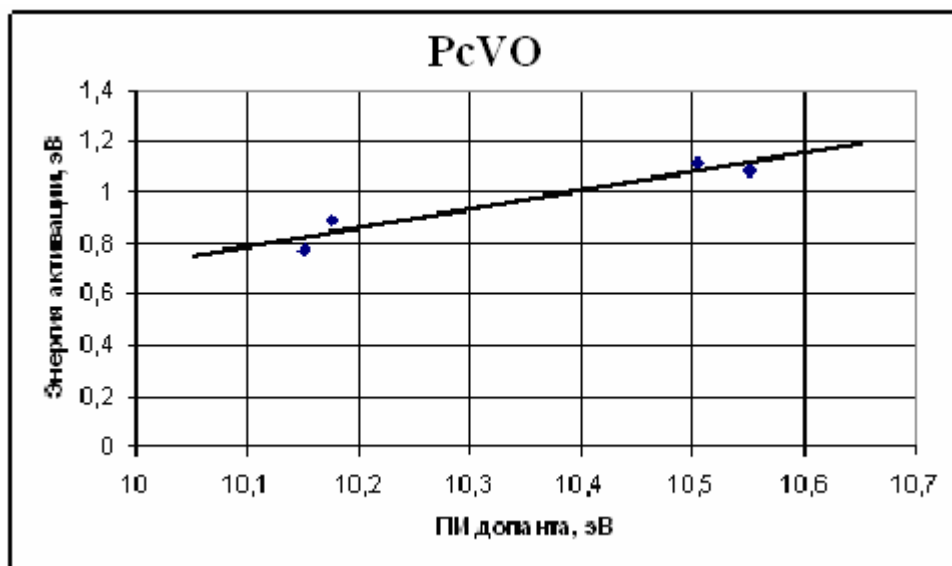


Рис. 6. Зависимость энергии активации PcVO от ПИ допанта в двухслойной структуре.

Следует отметить, что в отличие от фталоцианинов, обладающих проводимостью р-типа, в случае PcVO E_a допированного фталоцианина растет с ростом ПИ допанта или другими словами E_a растет с увеличением электроноакцепторных свойств допанта. Это, вероятно, связано с тем, что взаимодействие допанта-акцептора с фталоцианином приводит к уменьшению концентрации носителей заряда (т.к. это электроны). В рамках зонной модели проводимости можно сказать, что, чем сильнее акцептор, тем ниже примесный уровень в запрещенной зоне, который им создается, а следовательно тем больше энергия ионизации, необходимая для генерации проводящего электрона.

Было замечено, что для систем Cl_xPcCu /карбамид и PcVO /карбамид при росте проводимости на 5-6 порядков не наблюдалось значительных изменений энергии активации проводимости. Следовательно, изменение проводимости происходит не из-за увеличения концентрации носителей. Кроме значения концентрации носителей заряда - n , проводимость определяется также и значение подвижности носителей - μ :

$$\sigma = en\mu$$

Подвижность носителей заряда может увеличиться за счет образования водородных связей молекул Pc с молекулами допанта, что возможно только при проникновении молекул карбамида в объем пленки Pc.

Для подтверждения гипотезы о том, что молекулы карбамида проникает в объем пленки фталоцианина были сняты рентгенограммы индивидуальных карбамида и хлорированного фталоцианина меди, двухслойной структуры (нижний слой - фталоцианин, верхний - карбамид) и чистой подложки, на которой наносились слои (глухой опыт). Рентгенограммы всех четырех образцов представлены на рис. 7.

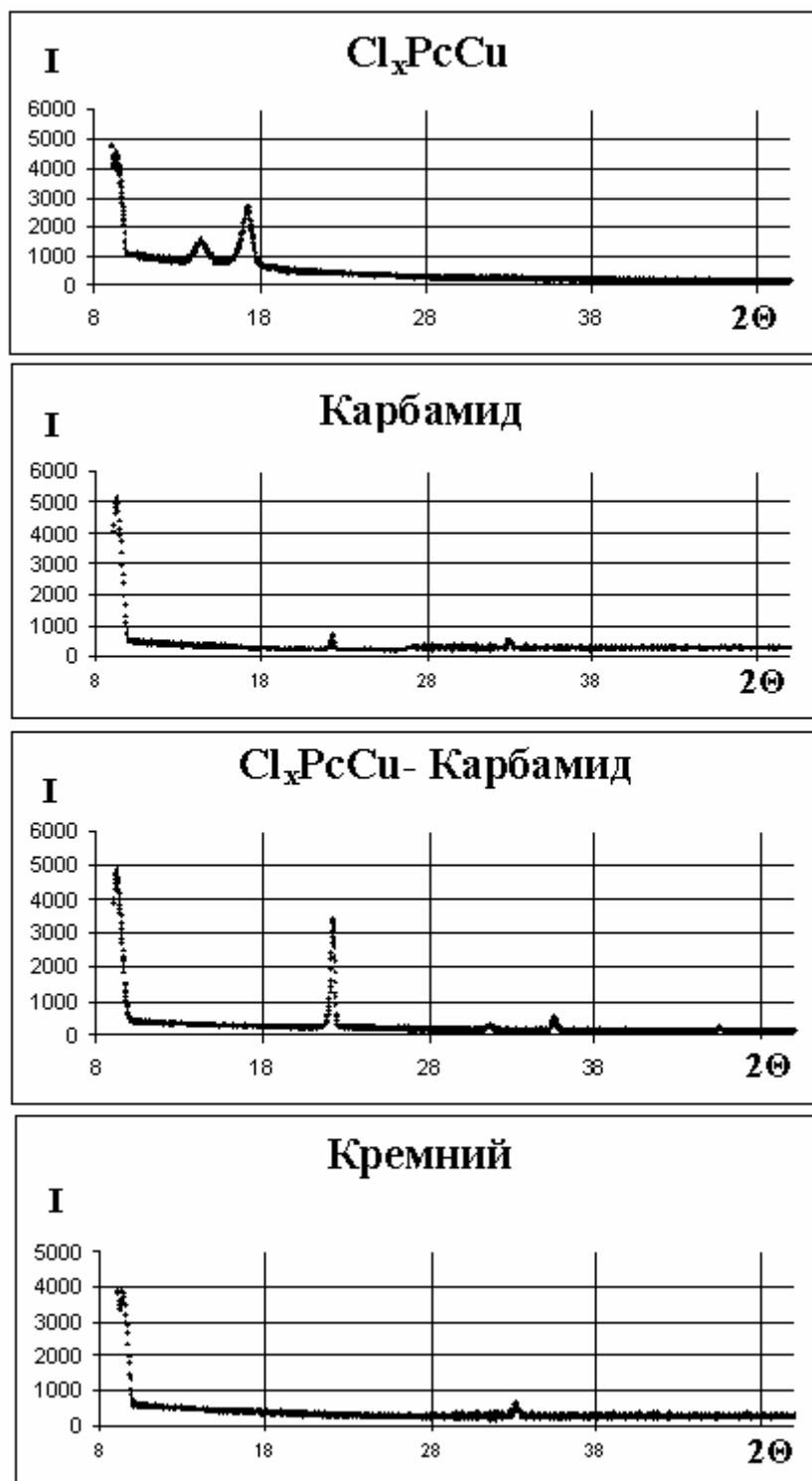


Рис. 7. Рентгенографические данные для системы ClPcCu/карбамид

Основной задачей эксперимента было показать изменение кристаллической формы фталоцианина при нанесении на него слоя карбамида. Если карбамид проникает в пленку фталоцианина, то он должен менять ее структуру, как бы “раздвигая” молекулы фталоцианина. Данные рентгеновской дифракции приведены на рис. 7.

На основании данных рентгенографии и ИК-спектроскопии мы предположили, что молекулы карбамида проникают в пленку фталоцианинов

и за счет водородных связей образуют “мостики” между молекулами Рс, за счет чего увеличивается подвижность носителей заряда. Схема образования таких “мостиков” представлена на рис. 8.

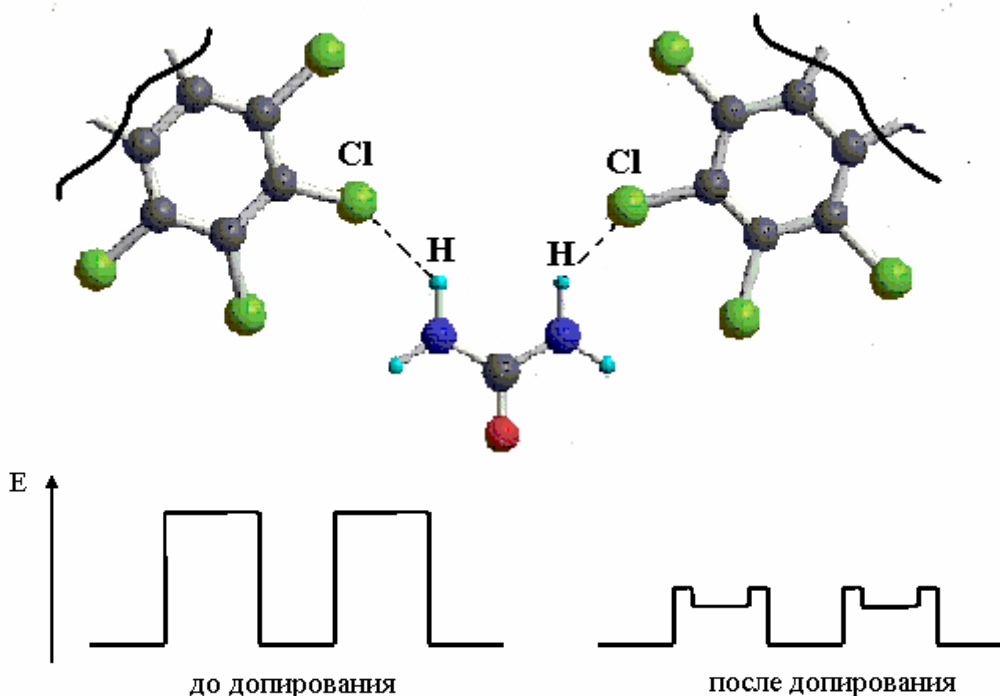


Рис. 8. Схема образования водородных связей Рс-карбамид-Рс
 Таким образом, мы имеем дело с так называемыми интерколлированными системами, которые обладают рядом интересных свойств. Так, например, образование интерколлированных систем сопровождается значительным изменением кристаллической структуры матрицы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые методом вакуумной сублимации получены двухкомпонентные структуры фталоцианин-допант с использованием различных фталоцианинов и ряда ароматических акцепторов, отличающихся значениями ПИ. Исследованы электрофизические, оптические и структурные свойства таких двухкомпонентных систем.
2. Исследованы три различных метода введения примеси в пленки фталоцианинов.
3. На основании полученных для систем фталоцианин-допант корреляционных зависимостей энергии активации проводимости от ПИ и СЭ допанта сделано предположение об определяющем влиянии ПИ и СЭ индивидуальных компонентов на свойства двухкомпонентной системы.
4. В рамках прыжковой модели проводимости предложен и подтвержден механизм увеличения проводимости за счет роста подвижности носителей заряда.

5. На примере пленочных структур Рс/карбамид показана возможность создания стабильных интерколлированных систем. Образование таких систем происходит путем диффузионного проникновения карбамида в структуру матрицы и образования межмолекулярных водородных связей.

Материалы диссертации были изложены в следующих публикациях:

1. Пахомов Г.Л., Гапонова Д.М., Лукьянов А.Ю., Леонов Е.С. Люминесценция в тонких пленках фталоцианина. // Физика Твердого Тела. – 2005. №47. С. 170-174.
2. Пахомов Г.Л., Мюрель А.В., Леонов Е.С. Electrical properties of (-PcAlF-)n thin films. // CHEMICAL TECHNOLOGY, 2005. Vol. 36 (2). P.22-25.
3. Pakhomov G., Leonov E., Klimov A. Rectification and NIR photoresponse in p-Si/phthalocyanine/Metal heterostructures. // Microelectronics Journal. 2007. Vol. 38. P. 682-685.
4. Леонов Е.С., Пахомов Л.Г., Лучников А.П., Пахомов Г.Л. Наноразмерные композиционные пленки на основе допированного безметалльного фталоцианина. // Нано- и микросистемная техника. 2007. № 9(86). С. 28-31.
5. Закамов В.Р., Пахомов Л.Г., Леонов Е.С. Исследование тонких пленок металлофталоцианина, модифицированных путем создания двухкомпонентных гетероструктур. // Тезисы докладов Шестой конференции молодых ученых-химиков. Н.Новгород. Май 2003 г. С. 122.
6. Закамов В.Р., Леонов Е.С. Получение и исследование свойств пленочных гетероструктур фталоцианинов меди. // Тезисы докладов международной научной конференции “Химия твердого тела и современных микро- и нанотехнологий”. Кисловодск. Сентябрь 2003 г. С. 115.
7. Шуркова А.М., Леонов Е.С. Исследование возможностей синтеза фталоцианина свинца из паровой фазы. // Тезисы докладов Седьмой конференции молодых ученых-химиков. Н.Новгород. Май 2004 г. С. 82.
8. Пахомов Г.Л., Шашкин В.И., Мюрель А.В., Пахомов Л.Г., Леонов Е.С. Латеральная проводимость двухслойных фталоцианиновых плёнок. // Тезисы докладов международной конференции “Полупроводники 2005”. Звенигород. 2005г. С. 44.
9. Pakhomov G., Leonov E., Klimov A. Electrical properties of metal/phthalocyanine/doped silicon heterostructures. // 5-th International Conference of Electronic Processes in Organic Materials. Kyiv. May, 2004. P. 24-29.
10. Лучников А.П., Пахомов Г.Л., Пахомов Л.Г., Леонов Е.С. Нелинейные резистивные свойства тонкопленочного органического комплексного полупроводника. // Материалы международной научной конференции Пленки-2005. Москва. МИРЭА. Ноябрь, 2005г.
11. Пахомов Л.Г., Леонов Е.С. Влияние токсичных газов на электропроводность тонких пленок фталоцианинов и их производных. //

Материалы международной научной конференции Пленки-2005. Москва. МИРЭА. Ноябрь, 2005г.

12. Пахомов Л.Г., Пахомов Г.Л., Шашкин В.И., Леонов Е.С. Латеральная проводимость двухслойных пленок фталоцианинов. // Материалы международной научной конференции Пленки-2005. Москва. МИРЭА. Ноябрь, 2005г.

13. Леонов Е.С., Лучников А.П., Пахомов Л.Г. электрическая проводимость вакуумных молекулярных пленок гетерогенной структуры фталоцианин / п-хлоранила. // INTERMATIC-2007 / Материалы V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». 23–27 октября, 2007 г. Москва. МИРЭА. 2007. Часть 1, С. 85-89.

14. Леонов Е.С., Пахомов Л.Г., Лучников А.П., Иванов И.П. Электропроводность наноразмерных пленок хлорированного фталоцианина меди, легированного молекулярными комплексами. // INTERMATIC-2007 / Материалы V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». 23 – 27 октября, 2007 г. Москва. МИРЭА. 2007. Часть 1. с. 90- 97.

15. Герасимов А.С., Леонов Е.С., Пахомов Л.Г., Лучников А.П. Получение наноструктур на основе фталоцианина ванадила, легированного молекулярными добавками. // INTERMATIC-2007 / Материалы V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». 23–27 октября, 2007 г. Москва. МИРЭА. 2007. Часть 1. с. 98-103.

16. Леонов Е.С., Пахомов Л.Г., Травкин В.И., Лучников А.П. Влияние полиморфного состояния ванадила фталоцианина на электрические свойства двухкомпонентной системы PCVO/карбамид. // INTERMATIC-2007 / Материалы V Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». 23–27 октября, 2007 г. Москва. МИРЭА. 2007. Часть 1. с. 112-119.