

## 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  $\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_4\text{O}$  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  $\text{CH}_4\text{O}$  и акцепторных  $\text{NO}_2$ . 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  $\text{PcVO}$ . 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.

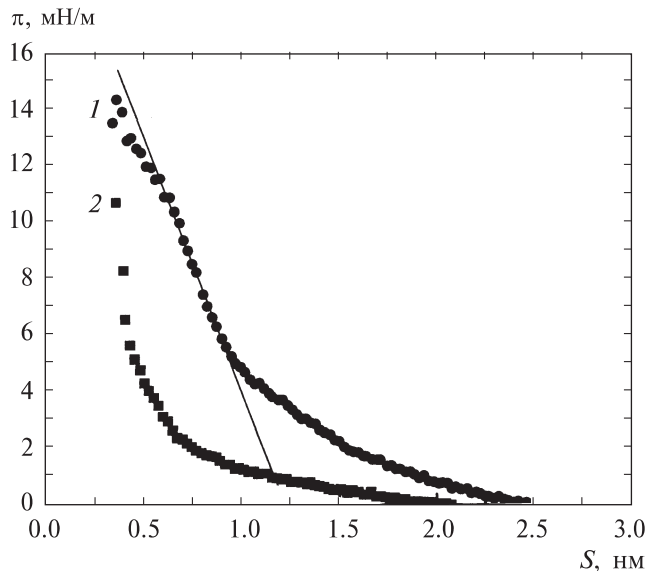


Рис. 1. Зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу  $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ . Кривая 1 соответствует сжатию монослоя, кривая 2 — растяжению. Экстраполяция к оси абсцисс позволяет оценить площадь, приходящуюся на одну молекулу  $\text{PcVO}(\text{R}_4)$

Полученные образцы обладали системой алюминиевых электродов площадью  $1 \text{ мм}^2$ , 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 ( $\sigma$ ) 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

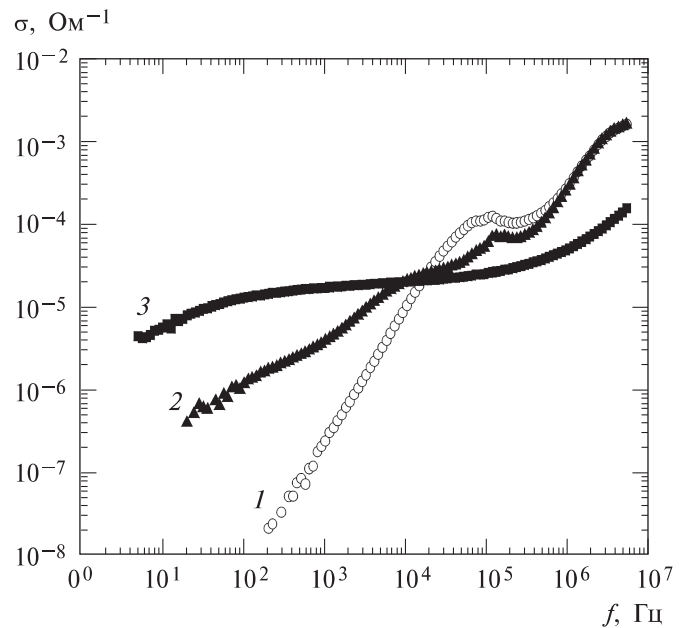


Рис. 2. Частотные зависимости проводимости пленок  $\text{PcVO}(\text{R}_4)$  толщиной 5 монослоев, измеренные в вакууме (1) и при адсорбции молекул  $\text{NO}_2$  (2) и  $\text{CH}_4\text{O}$  (3)

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  $\text{BaHPO}_4$  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  $\sigma$ . 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