

ТЕРМОПОЛЕВАЯ ИОНИЗАЦИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

С.А.САДРАДДИНОВ, Н.М.НАСРУЛЛАЕВ
 Бакинский Государственный Университет
 ssadraddinov@mail.ru

Исследованы емкостные, вольтамперные и температурные зависимости тока в структурах металл-полупроводник – металл (МПП) на основе металлических комплексов фталоцианина (CuPc, VOPc, PbPc, MgPc). Путем различных методов исследования установлено, что при отсутствии в структурах блокирующего контакта механизм электропроводности описывается эффектом Френкеля-Пула, то есть, опустошением уровней захвата путем термического освобождения носителей заряда облегченной под действием внешнего электрического поля. Определены некоторые важные параметры структуры, которые подтверждает правильности, выборенные нами механизма электропроводности. На основании полученных результатов предложены нелинейные резисторы на основе пленок фталоцианина.

Перспективность применения в микроэлектронике органических полупроводников фталоцианинового класса определяется как технологическими особенностями, так и их электрическими параметрами.

В ранних работах считалось твердо установленным, что при отсутствии в структуре блокирующего контакта, нелинейная ВАХ во фталоцианине, а также в его комплексах, является результатом инжекций носителей тока из электрода [1,2].

Проведенные нами исследования электрических свойств структур на основе сублимированных слоев фталоцианина и его внутримолекулярных комплексов показали, что при отсутствии в структуре блокирующего электрода нелинейная ВАХ является результатом не инжекции носителей тока из электрода, а их термополевой эмиссии из ловушек.

Резкое возрастание электронного тока в органических полупроводниках может произойти вследствие термической ионизации ловушек, облегченной под действием внешнего электрического поля. Это явление называется эффектом Френкеля-Пула.

Эффективным механизмом переноса заряда может возникнуть в результате ионизации глубоких донорных ловушек, оказывающихся выше уровня Ферми E_F в области приповерхностного загиба зон у блокирующего контакта (рис.1). Для этого необходимо, чтобы

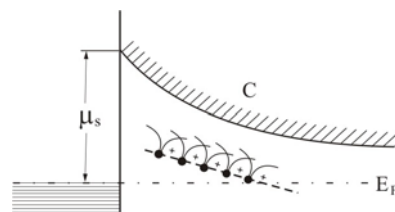


Рис.1.

величина приконтактного барьера превышало глубину ловушек E_t под дном зоны проводимости (С-зоны) [3], и толщина слоя была сравнима с размерами области загиба зон. При большой концентрации ловушек N_t из-за перекрывания кулоновских потенциалов соседних центров энергетический барьер между ними оказывается пониженным даже в отсутствии поля, в результате чего в таком слое проводимость объема может значительно превышать проводимость контактной области. Это, в свою очередь, приводит к неравномерному распределению поля по толщине слоя, - вблизи контакта поле, особенно при малых напряжениях V , оказывается выше, чем в объеме. Сопротивление контакта будет ограничивать ток через слой до тех пор, пока приложенное поле не понизит его до величины объемного сопротивления. Таким образом, ионизация ловушек приводит к появлению термополевого тока, где характер ограничения тока может меняться с ростом поле [3].

При наложении внешнего поля F , электроны приобретают добавочную потенциальную энергию, равную $U = eFr$, вследствие чего в направлении поля Кулоновский барьер для электронов повышается, а в противоположном направлении понижается и увеличивается вероятность просачивания электрона за пределом атома. Это понижение равно ΔE и при $|r| = r_0$ возникает экстремум и при этом E_D уменьшается на величину ΔE .

$$\Delta E = \frac{e\sqrt{eF}}{\sqrt{4\pi\epsilon\epsilon_0}}. \quad (1)$$

В отсутствие внешнего поля примесная равновесная концентрация носителей заряда определяется как:

$$n_0 = Ae^{\frac{\Delta E_0}{2kT}}, \quad (2)$$

а при наличии внешнего поля:

$$n = n_0 e^{\alpha\sqrt{F}}, \quad (3)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{2kT} \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Так как $\Delta E > 0$, то получим, что $n \gg n_0$. Таким образом, концентрация носителей заряда оказывается экспоненциальной функцией типа (3), где в показатель степени экспонента входит \sqrt{F} и с ростом F резко возрастает n . Однако, как показывает исследования, эта зависимость наблюдается лишь начиная с некоторого критического поля $F_{kp} = 10^3 - 10^4$ В/см, а при относительно слабых полях концентрация практически не зависит от поля.

Обычно для диэлектрических пленок считается, что при расчете концентрации n по формуле (2) в знаменатель показателя степени следует ставить

kT вместо $2kT$. В этом случае плотность тока при термоэлектронной ионизации согласно (1) будет:

$$j_{\dot{O}-I} = j_0 e^{\frac{e}{kT} \sqrt{\frac{eF}{\pi\epsilon\epsilon_0}}}, \quad (5)$$

где $j_0 = \sigma F$.

При построении зависимости $\ln \frac{j_{\dot{O}-I}}{F} = f(\sqrt{U})$ получается прямая линия. В этом случае наклоны прямых определяются через соответствующее условие коэффициента линейных зависимостей:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{kT} \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Заметим, что токи Френкеля-Пула сильно зависят от температуры, что отличает их от туннельного тока.

Нами проведен детальный анализ вопросов переноса заряда в тонких пленках комплексов фталоцианина

(H_2Pc , $CuPc$, $VoPc$ и $PbPc$) с омическими контактами с толщиной $d = 0,2 - 2,0$ мкм.

Для изучения электрических свойств высокоомных пленок следует предварительно установить диаграмму распределения МПМ структуре приложенного напряжения, которая определяется, в основном свойством контакта металл - полупроводник. Эффективным способом установления напряжения в МПМ структурах является проведение измерений емкости при разных температурах и частотах [4]. Емкость в структурах H_2Pc , $CuPc$, $VoPc$ и $PbPc$ с симметричными Ag электродами (омическими контактами) в широком температурном интервале практически не зависят от температуры (рис.3). Кроме того, для структур с одинаковой площадью электродов, но с различной толщиной слоев ($0,4 - 1,5 \cdot 10^{-6}$ м), электрическая емкость $C \sim d^{-1}$ (вставка на рис.). Эти данные однозначно свидетельствуют об отсутствии в структуре скачков электрического поля [5]. В этом случае эквивалентная схема образца представляется как емкость, зашунтированная активным сопротивлением, а используемое постоянное напряжение целиком приложено к слоям фталоцианинов.

Зависимость тока I в структуре $Ag - VoPc - Ag$ (в пленках H_2Pc , $CuPc$, $PbPc$ ход кривых идентичны, отличаются лишь значениями

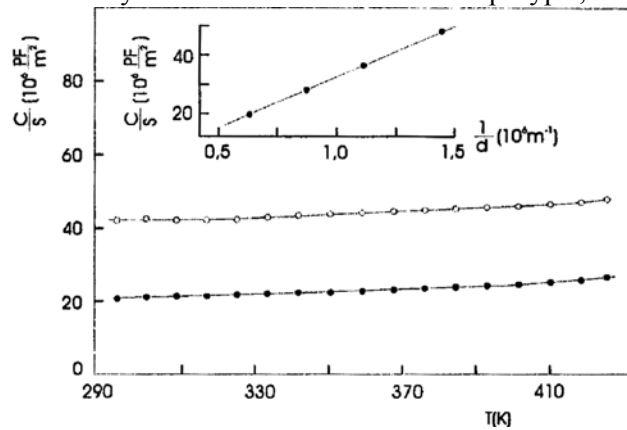


Рис.2

тока) от приложенного напряжения U приведена на рис. 4. При малых напряжениях с повышением U ток возрастает линейно, а при больших – нелинейно. Оказалось, что при больших напряжениях отношение I к U меняется экспоненциально в зависимости от корня квадратного из величины U ($I/U \sim \exp U^{1/2}$).

При переходе к относительно толстым пленкам характер зависимости сохраняется, однако наклон α линейной части зависимости $\lg I/U$ от $U^{1/2}$ заметно уменьшается, а величина $\alpha d^{1/2}$

практически остается неизменной. Наклон линейного участка с ростом температуры [измерения проводилось при температурах 298 К (1 и 3) и 403 К (2,4) толщина пленки 0,72 мкм, пунктирная прямая – квадратичная зависимость], также уменьшается, то есть не зависимо от температуры и толщины пленки в пределах точности измерений выполняется соотношение:

$$\alpha T d^{1/2} = const \quad (7)$$

Такой результат означает, что в сильном поле доминирующим становится термополевая ионизация ловушек (эффект Френкеля-Пула) [6] и ток в структуре от U , d и T зависит как:

$$I \sim \frac{U}{d} \exp\left(-\frac{E_F - e\beta(U/d)^{1/2}}{kT}\right), \quad (8)$$

где E_F - энергия ионизации ловушек при отсутствии влияния сильного поля, β - коэффициент Френкеля-Пула.

Из теории эффекта Френкеля-Пула следует, что

$$\beta_T = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (9)$$

Из (9) видно, что теоретическая постоянная Френкеля-Пула зависит только от диэлектрической проницаемости ϵ и определяется по наклону зависимости емкости C от d^{-1} (вставка на рис. 3).

Экспериментально коэффициент Френкеля-Пула β определяется по наклону линейных участков зависимости $\lg I/U$ от $U^{1/2}$ по соотношению:

$$\beta = \frac{kT}{e} \frac{\partial \ln I/U}{\partial U^{1/2}} d^{1/2} \quad (10)$$

Величины коэффициента Френкеля-Пула для разных пленок фталоцианина и случаев приведены в таблице 1.

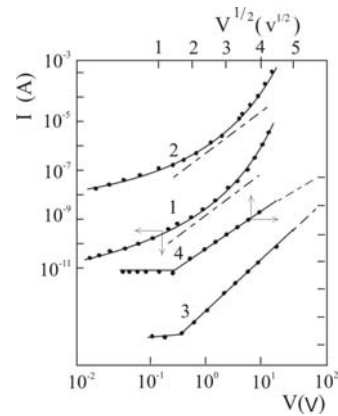


Рис.3.

Зависимость проводимости σ от поля F в френкелевских координатах для двух температур приведены на рис. 5. В слабом поле σ не зависит от F (участок ab) и при 298К $\sigma = 4 \cdot 10^{-1} \text{ Ои}^{-1} \text{ и}^{-1}$. В дальнейшем повышении F проводимость возрастает и в интервале нескольких порядков $\sigma \sim \exp F^{1/2}$ (участок cd), а наклоны прямых с ростом температуры уменьшаются. На этом участке σ изменяется в соответствии с выражением

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{E_0 - e\beta F^{1/2}}{kT}\right) \quad (11)$$

По наклону прямых на участке cd найденные значения величины β приведены в таблице 1,

В зависимости σ от $F^{1/2}$ наблюдается участок bc (рис.5), который с ростом температуры сужается. Оказалось, что на этом участке $\sigma \sim \exp F^{1/2}$ при относительно низких полях и $\lg \sigma \sim F^{1/2}$ при высоких, следовательно в пленках фталоцианина реализуются условия, необходимые для наблюдения такой эмиссии, а на участке bc полевая зависимость проводимости имеет вид [7]:

Таблица 1

Параметры	Методы измерения	Пленка H_2Pc			Пленка $CuPc$			Пленка $VoPc$			Пленка $PbPc$		
		0,71	0,71	2,2		0,48		0,67	0,89	1,2	0,5	0,87	1,3
$d(\text{и} \hat{\text{и}})$	интерферометр	0,71	0,71	2,2		0,48		0,67	0,89	1,2	0,5	0,87	1,3
$T(k)$	ПП-63	298	403	408	303	333	408	398	348	423	398	350	410
$\alpha T d^{1/2}$ ($V^{-1/2} \cdot \hat{\text{и}}^{1/2} \cdot k$)	$I \sim f(T, d)$	4,71	4,74	4,83	4,90	4,85	5,00	4,35	4,46	4,65	4,01	4,20	4,30
β ($10^{-5} \cdot \hat{\text{и}} \cdot \hat{\text{и}}^{1/2} \cdot V^{-1/2}$)	По наклону $I/U - U^{1/2}$ для $VoPc$ $\sigma \sim F^{1/2}$	4,40	4,08	4,10	4,80	4,73	4,36	5,10	4,85	5,30	4,10	4,25	4,36
β_T ($10^{-5} \cdot \hat{\text{и}} \cdot \hat{\text{и}}^{1/2} \cdot V^{-1/2}$)	по ε		4,0			4,37			4,60			4,0	
β / β_T	-	1,10	1,02	1,03	1,10	1,08	1,00	1,10	1,05	1,15	1,03	1,06	1,09

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{E_0 - \frac{1}{2}erF}{kT}\right), \quad (12)$$

где r - расстояние между двумя соседними заряженными ловушками (см. рис.1). По видимому при низкой температуре и невысоких полях, когда плот-

ность заряженных ловушек слишком большая, кулоновские потенциальные ямы перекрываются и понижение барьера становится пропорциональным F .

Используя (12) находим, что ловушки с $E_0 = 0,50$ эВ разделены на 76 \AA и имеет плотность $2 \cdot 10^{24} \text{ i}^{-3}$. Когда плотность превышает 10^{24} i^{-3} , доминирующим становится модифицированный эффект Френкеля-Пула.

Там же на рис. 4 приведены френкелевского понижения барьера ловушек $\Delta\Phi = E_0 - E_F$ от $F^{1/2}$. Определенная из наклона прямой величина

$$\beta = 4,20 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \cdot \text{i}^{1/2} \cdot \text{v}^{-1/2} \quad \left(\beta = \frac{\partial(\Delta\Phi)}{\partial F^{1/2}} \right).$$

На рис. 5 приведены температурные зависимости тока в структуре при различных полях. В пленках *VoPc* в слабом поле ($F < 6 \cdot 10^5 \text{ B/m}$) зависимость I от T экспоненциальная, и описывается двумя энергиями активации – 0,5 и 0,75 эВ (в расчете на кТ). Величина $E_0=0,5$ эВ является глубиной доминантных уровней захвата. Вторая величина характеризует собственную проводимость *VoPc* (1,50 эВ в расчете на 2 кТ). В сильном поле, когда $F \geq 1,5 \cdot 10^7 \frac{\text{B}}{\text{i}}$ экспоненциальное возрастание тока с повышением температуры

описывается лишь энергией активации $E_F < 0,50 \text{ \AA}$, причем с ростом F , величина E_F уменьшается в соответствии с теорией френкелевское ионизации ловушек.

$$E_F = E_0 - e\beta F^{1/2}, \quad (13)$$

где β можно установить по зависимости френкелевского понижения барьера ловушек $\Delta\Phi = E_0 - E_F$ от $F^{1/2}$ (см. рис.4, зависимость $\Delta\Phi \sim F^{1/2}$).

Для пленки *PbPc* на рис.7 приведена температурная зависимость тока при различных напряжениях. С ростом величины используемого напряжения наклоны линейных участков в соответствии теории Френкеля-Пула уменьшается. Там же на вставке приведена зависимость E_F от $U^{1/2}$. Это зависимость оказывается линейной, причем пересечение прямой с

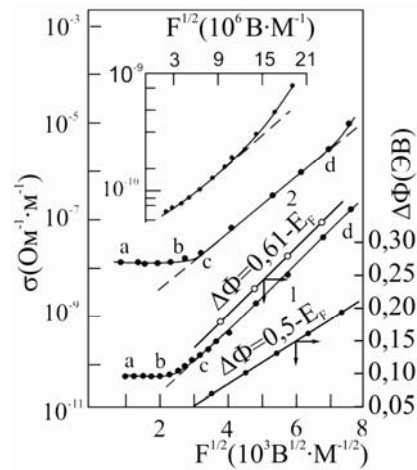


Рис. 4.

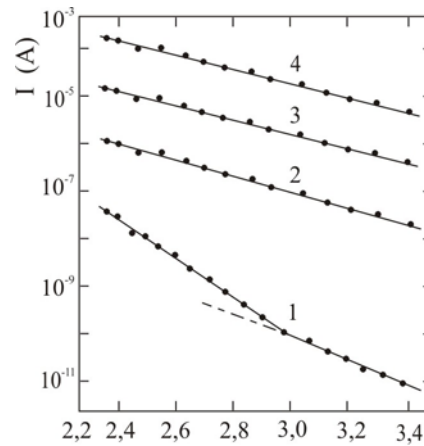


Рис.5.

осью ординат дает $E_0 = 0,47 \text{ эВ}$. Это соответствует найденному значению из температурной зависимости тока (рис. 6) в слабом поле. Отметим, что в отличие от пленки *VoPc* в *PbPc* E_f от $U^{1/2}$ значительно слабое, а эффект Френкеля-Пула наблюдается относительно меньших значениях тока в структуре.

Таким образом, совокупность полученных результатов дает основания предполагать, что в пленках безметаллического фталоцианина и в его металлических комплексах в сильном электрическом поле происходит термополевая опустошение ловушек, что и является причиной существенно нелинейной зависимости тока в «сэндвич» структурах на основе пленки *H₂Pc*, *CuPc*, *VoPc* и *PbPc* от приложенного напряжения.

На основании полученных результатов можно предложить нелинейные резисторы на основе пленок фталоцианина. Техническим преимуществом предлагаемого элемента по сравнению с известными неорганическими варисторами заключается в том, что способ изготовления является простым, технология их производства пленочная и они малогабаритные по размерам.

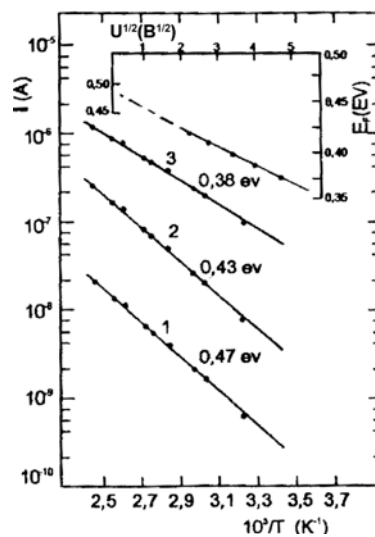


Рис. 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панахов М.М., Садрадинов С.А., Байрамова С.Т. Исследование МПМ структур с органическими полупроводниками на переменном токе / Fizikanın aktual problemləri III Respublika elmi konfransının materialları. 2004, s. 70.
2. Панахов М.М., Садрадинов С.А., Джаббаров Дж.Г., Бархалов Б.Ш. Электрические характеристики фотоэлементов на основе фталоцианина магния в переменном поле / Fizikanın aktual problemləri II Respublika elmi konfransı. 2001, s. 86-87.
3. Panahov M.M., Sadraddinov S.A., Jabbarov J.N. Photoelement with schottky barrier on the base of the magnesium phthalocyanine organic semiconductor // Fizika, 2003, №2, с. 9, s. 10-11.
4. Panahov M.M., Sadraddinov S.A., Jabbarov J.N., Barkhalov B.Sh. The mechanism electrical conductivity in thin - film structure on the basis of the organic semiconductor vanadium phthalocyanine // Fizika, 2005, №2, с. 11, s. 7-9.
5. Садрадинов С.А. Исследование температурной – частотных характеристик емкости тонкопленочной МПМ структуры / Fizikanın aktual problemləri III Respublika elmi konfransı. Bakı, 2004, s. 73.
6. Френкел Д.Н. Собрание избранных трудов. Л.: АН СССР, 1958, т. 2, с. 217.
7. Садрадинов С.А., Джаббаров Дж.Г. Нелинейные резисторы на основе фталоцианина ванадила / Rabitə Nazirliyinin 85 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. Bakı, 2003, s. 122-124.

ÜZVÜ YARIMKEÇİRİCİLƏRDƏ TERMOSAĞƏ İONLAŞMA HADİSƏSİ

S.A.SƏDRƏDDİNOV, N.M.NƏSRULLAYEV

XÜLASƏ

Ftalosianin maddəsinin metal kompleksləri (CuPc, VoPc, PbPc, MgPc) əsasında metal-yarımkeçirici-metal (MYM) strukturlarında, tutum, voltamper və cərəyanın temperatur asılılıqları tədqiq olunmuşdur. Müxtəlif tədqiqat metodları ilə təyin olunmuşdur ki, strukturda blokrovkaedici kontakt mövcud olmadıqda elektrikkeçirmə mexanizmi Pul-Frenkel effekti, başqa sözlə, yükdaşıyıcıların tutma mərkəzlərindən xarici elektrik sahəsinin köməyiylə termik ionlaşması nəzəriyyəsinə əsasən izah edilir. Strukturun bir sıra vacib parametrləri təyin olunmuşdur və alınan nəticələr elektrikkeçirmə mexanizminin düzgün seçilməsini təsdiq edir. Alınan nəticələrə əsasən ftalosianin maddəsinin nazik təbəqəli strukturu əsasında qeyri-xətti rezistor təklif olunur.

THERMOFIELD IONISATION IN ORGANIC SEMICONDUCTORS

S.A.SADRADDIONOV, N.M.NASRULLAYEV

SUMMARY

The capacitor, volt-ampere and temperature dependences of a current in structures of metal-semiconductor-metal (MSM) are investigated on the basis of metal complexes of ftalosianin (CuPc, VoPc, MgPc) by various methods of research. It is established that at absence of blocking contact in structures, the mechanism of conductance is described by Frenkel-Pool effect, that is, by devastation of levels of capture by thermal clearing of carriers of a charge facilitated under the influence of external electric field. Some important parameters of structure are defined which prove the mechanism of conductance suggested by us. On the basis of the received results, nonlinear resistors on the basis of films of ftalosianin are offered.