

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ

С.А.САДРАДДИНОВ

Бакинский Государственный Университет

Исследованы вольтамперные и температурные зависимости тока в структуре металл-полупроводник-металл (МПМ) на основе органического полупроводника фталоцианина свинца. Эквивалентными по информативности методами исследования ВАХ и температурных зависимостей установлены некоторые параметры диодной структуры Al-PbPc-Ag. Установлено, что механизм выпрямления переменного тока диодом описывается теорией токов, ограниченных пространственным зарядом (проводящее состояние диода), а также эффектами Шоттки и Френкеля-Пула (низко- и высокопотенциальное непроводящее состояние диода, соответственно). Из полученных результатов можно заключить, что блокирующий контакт (барьер Шоттки) возникает на границе PbPc и Al электродом.

В настоящее время в микроэлектронике применяются многочисленные пленочные структуры с барьером Шоттки на основе органических полупроводников (ОП), в частности на основе фталоцианина и его комплексов с металлами [1]. Развитие технологии легирования ОП приведет к тому, что эти соединения составят серьёзную конкуренцию используемым ныне неорганическим материалам, а возможно, и к созданию полупроводниковых приборов с качественно новыми свойствами.

Высокая свето- и термостойкость, способность образовывать сплошные пленки путем сублимации в вакууме при умеренных температурах делают ОП исключительно ценным материалом для решения ряда задач микроэлектроники.

Исследование тонких пленок на основе ОП различными методами и воспроизводимость одних и тех же параметров в исследуемых структурах дает полную картину о процессах токопрохождения и позволяет более точно определить механизм электропроводности.

Двукратная дополнительная очистка промышленного порошкообразного фталоцианина свинца (PbPc) вакуумной сублимацией обеспечивала воспроизводимость результатов проведенных нами исследований. «Сендвичи» получили последовательным термическим напылением в вакууме ($P \approx 10^{-6} \text{ Тор}$) нижнего электрода Al, слоя PbPc и верхнего электрода (Al или Ag) на неподогреваемую керамическую подложку за один цикл вакуумирования. Площадь образцов S составляла 0,7-2 мм². Площадь слоя PbPc на два порядка превышала пло-

щадь перекрытия электродов, что практически устраняло утечки заряда по поверхности слоя *PbPc*. Толщина слоя была 0,4-1,0 мкм. ВАХ «сендвичей» изучали с помощью электрометрической схемы и все измерения проводили в вакууме $P \approx 10^{-5} \text{ Тор}$ при стабилизации температуры с точностью $\pm 1 \text{ град}$. Допирование кислородом производилась путем выдержки образца в атмосфере кислорода при 400-420 К.

ВАХ в структурах с симметричными *Al-Al* и *Ag-Ag* электродами [2] показали, что ток не зависит от полярности напряжения и ВАХ симметричные. При одинаковом напряжении, ток в структуре с *Ag-Ag* электродами всегда больше, чем в структуре с *Al-Al* электродами, хотя толщина *PbPc* и площадь электродов в них очень близкие. Из этого можно заключить, что блокирующий контакт (барьер Шоттки) возникает на границе *PbPc* и *Al* электродом. Пропускное направление диодной структуры соответствует малому положительному потенциалу на *Al* электроде. Следовательно, имеет дырочную проводимость.

На рис. 1 приведены ВАХ структуры *Al-PbPc-Ag* с различными (*Al-Ag*) электродами. Видно, что ток через структуры в значительной мере зависит от полярности приложенного напряжения.

Термическая обработка диодной структуры *Al-PbPc-Ag* на воздухе сильно влияет на коэффициент выпрямления. До термообработки коэффициент выпрямления $K = 10 - 20$ (при температуре 300К и $U = 10 \text{ В}$), а после термообработки в тех же условиях $K = 10^3 - 10^4$. При повышении температуры, величина K уменьшается и при 425К величина $K = 10^2$ (на рис.1 2-я кривая). Это свидетельствует о том, что путем контролируемого допирования *PbPc* кислородом можно целенаправленно менять характеристики структуры на основе *PbPc* с барьером Шоттки [3].

ВАХ структуры *Al-PbPc-Ag*, снятые при различных температурах в логарифмических масштабах показаны на рис. 2.

Как видно из рисунка, в зависимости имеется два хорошо заметных участка, в которых выполняется «ловушеч-

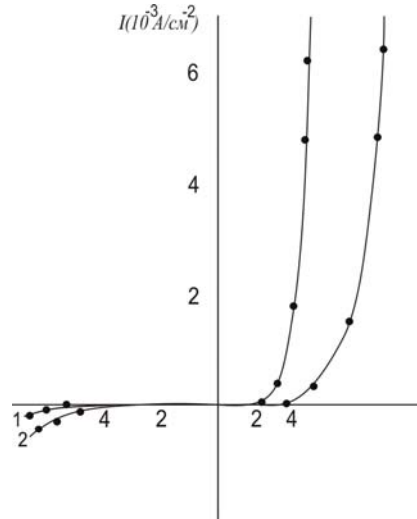


Рис.1 Статистическая ВАХ, полученная при температуре 300К на «сендвиче» *Al-PbPc-Ag*. 1-обработанная в высоком вакууме, 2-допированная в атмосфере кислорода при температуре 420К в течении 3ч.

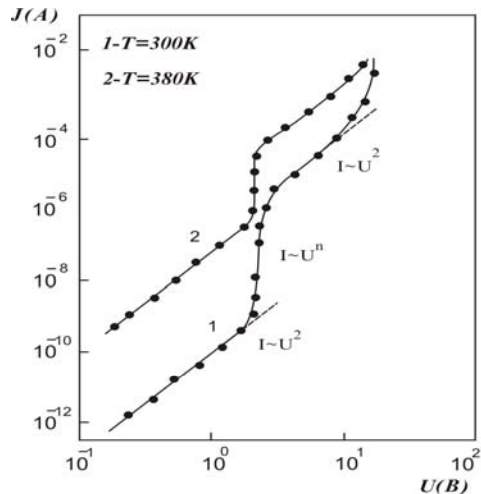


Рис.2 ВАХ структуры *Al-PbPc-Ag* в прямом направлении при температурах: 1-300К, 2-380К. Толщина образца 1,0мкм, площадь $S=5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$

ный» квадратичный закон $I \sim U^2$ и два вертикальных участка полного заполнения ловушек, что свидетельствует о наличии в слое *PbPc* два достаточно разделенных по энергиям уровней захвата [4]. Такой вид ВАХ характерны для механизма токов ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) при наличии двух уровней захвата. Глубина этих уровней, отсчитанных от верхнего края валентной зоны, найденных из температурной зависимости тока на первом и втором квадратичных участках, оказалось равной 0,56 и 0,70 эВ (рис. 3, кривые 2,4).

Отметим, что в областях степенной зависимости (область резкого роста) тока его величина слабо зависит от температуры. По-видимому, степенную зависимость прямого тока от напряжения следует связать с изменением заполнения уровней захвата. В этом случае, зная напряжение полного заполнения ловушек U_{TFL} можно найти концентрацию уровней захвата из выражения:

$$N_t = \frac{\varepsilon}{ed^2} U_{TFL}^2, \quad (1)$$

где d - толщина пленки, ε - диэлектрическая постоянная, определенная по формуле плоского конденсатора с диэлектриком [5] и равная 3,5 для *PbPc*.

Оценка концентрации уровней захвата по формуле (1) дает значения $N_{t_1} = 8 \cdot 10^4$ и $N_{t_2} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, соответственно, для уровней $E_{t_1} = 0,56$ и $E_{t_2} = 0,70 \text{ эВ}$.

Переходя к рассмотрению обратных ВАХ (рис. 4) отметим, что для них характерно отсутствие насыщения тока. Обратные ВАХ, построенные в координатах $\lg I \sim U^{1/2}$ состоит из двух участков существенно отличающимся наклонами. Отметим, что коренная зависимость тока от напряжения ($\lg I \sim \sqrt{U}$) может быть обусловлена как надбарьерной эмиссией Шоттки [6], так и эффектом Френкеля-Пула [7] в объеме *PbPc*.

Для установления механизма проводимости прежде всего необходимо исследовать наклон прямых $\lg I \sim U^{1/2}$. Так если измеренное значение наклона $d \ln I / dU^{1/2}$ близко к вычисленному Шоттковскому значению:

$$\frac{d \ln I}{dU^{1/2}} = \frac{0,434}{KTd^{1/2}} \beta = \frac{0,434}{KTd^{1/2}} \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

то можно утверждать, что проводимость ограничивается электродами (эффект Шоттки). Если же измеренное значение наклона вдвое превышает вычисленное Шоттков-

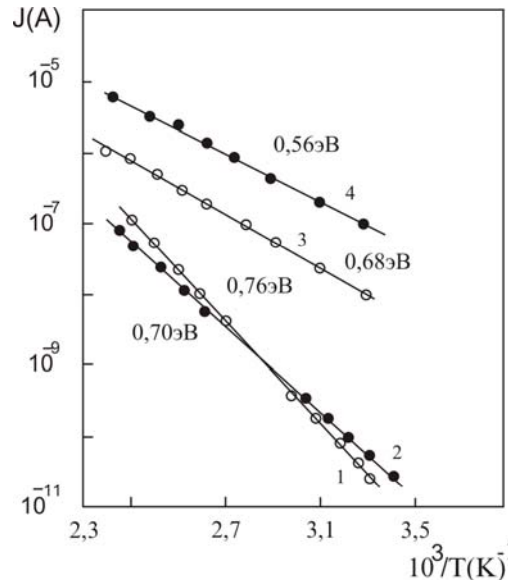


Рис.3 Температурная зависимость тока через структур *Ag-PbPc-Ag*. Напряжение на образце $U=0,4\text{В}$ (для кривых 1, 2), и $U=4\text{В}$ (для кривых 3, 4). Светлые кружки соответствует положительному, темные -отрицательные смещению на *Ag* электроде.

ское значение β_{III} , то ток ограничивается барьерами внутри объема материала.

Очевидно, что наличие двух наклонов зависимости $\lg I \sim U^{1/2}$ не позволяет описать процесс электропроводности в структуре *Al-PbPc-Ag* каким-либо одним механизмом в области малых и больших напряжений. Анализ обратных ВАХ свидетельствует в пользу того, что в области слабых полей полученные зависимости можно объяснить наличием на поверхности раздела *Al-PbPc* потенциального барьера шириной $\lambda_s = 800 \text{ \AA}$ и полевой зависимостью его высоты. Для первого прямолинейного участка, вычисленное из формулы (2) с использованием $\lambda_s = d = 800 \text{ \AA}$, значение β_{III} составляет $2,2 \cdot 10^{-5} (\text{В} \cdot \text{М})^{1/2}$, что находится в хорошем согласии с теоретическим значением $\beta_T = 21 \cdot 10^{-5} (\text{В} \cdot \text{М})^{1/2}$, которая вычислена по формуле:

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

где значение β не зависит от температуры и определяется величиной диэлектрической постоянной ϵ материала.

Пользуясь (3) и экспериментально установленной величиной β_{III} так же можно определить значение ϵ материала, которая равняется 3,5.

Выбор между указанными механизмами можно также сделать на основании наклона прямых $\lg I \sim U^{1/2}$ по току. На начальных участках ВАХ (при $U = 2,5 \text{ В}$) механизм электропроводности хорошо описывается выражением для тока, определяемого надбарьерной эмиссией Шоттки:

$$I_s = A \exp(\beta F_s^{1/2} / kT), \quad (4)$$

где β определяется по формуле (3),

$$A \sim \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right), \quad F_s = U / \lambda_s - \text{поле в об-}$$

ласти контакта, λ_s - ширина области контакта (барьера Шоттки), равная 800 \AA , ϵ - диэлектрическая постоянная, равная 3,5, Φ - величина контактного энергетического барьера, k - постоянная Больцмана.

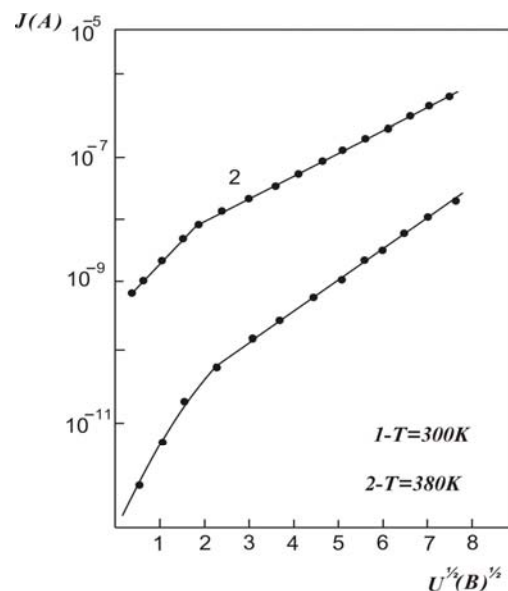


Рис.4 Обратная ВАХ в шоттковских координатах. Температура, Т: 1-300К, 2-380К

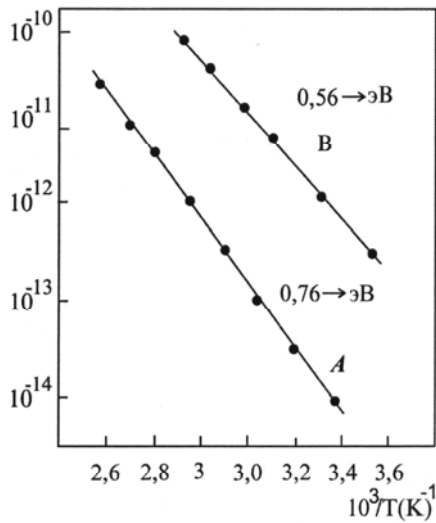


Рис.5. Температурная зависимость коэффициентов А и В «сэндвича» Al-PbPc-Ag.

Изменение наклона при $U > 2,5B$ связано с изменением характера проводимости, а именно с переходом от ограничения тока контактами к ограничению его объемом PbPc, что можно представить следующим образом. Для изучения ОП чаще всего применяется метод токов ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [4], с помощью которого установлены их известные ныне основные электрические параметры [8]. Однако полученные нами результаты исследования и анализ результатов экспериментальных работ других авторов [8, 9] показали, что при отсутствии в контакте блокирующего электрода нелинейная ВАХ является следствием не инжекции носителей тока из электрода, а их термополевой эмиссией из ловушек [10, 12]. Приложенное к образцу напряжения

U перераспределяется между контактами и объемом. При $U < 2,5B$ сопротивление обедненной свободными носителями заряда области контакта на два-три порядка превышает сопротивление объема, поэтому большая часть напряжения прилагается к барьеру и меньшая к объему PbPc, обеспечивая тем самым неразрывность тока в рассматриваемой структуре. При возрастании напряжения в результате реализации эффекта Шоттки сопротивление области контакта уменьшается настолько, что начинает проявляться поле в объеме PbPc. При $U \approx 2,5B$ сопротивление области контакта становится сравнимым с сопротивлением объема, а при дальнейшем повышении напряжения поле в основном локализуется в объеме PbPc, поэтому в области $U > 2,5B$ механизм электропроводности можно описать тепловой эмиссией электронов из ловушек, облегченной полем, т. е. эффектом Френкеля-Пула [12] и ток в структуре определяется выражением:

$$I_b = B \exp(2\beta F_b^{1/2} / KT), \quad (5)$$

где $F_b = \frac{U}{d}$, d - толщина слоя PbPc, $B \sim \exp(-E_t / KT)$, E_t - глубина ловушек.

Определенных из зависимостей температурных коэффициентов А и В значения Φ и E_t оказалось равными $\Phi = 0,76 \text{ эВ}$ и $E_t = 0,56 \text{ эВ}$. Последнее значение совпадает с величиной E_t найденной из анализа температурной зависимости ВАХ «сэндвича» в проводящем состоянии. Можно полагать, что на первой стадии преодолевается полем барьер Шоттки и одновременно ионизируется ловушки глубиной $0,56 \text{ эВ}$, а на второй стадии осуществляется термополевая ионизация ловушек глубиной $0,68 \text{ эВ}$. В этом случае из температурной зависи-

мости тока (рис. 3) в области сильных полей можно найти глубину ловушек, которая с учетом Пул-Френкелевского понижения барьера равна:

$$E_{F-II} = E_0 - e\beta F^{1/2}, \quad (6)$$

где β - постоянная Френкеля-Пула.

На рис. 6 приведена зависимость $E_{\Phi-II}$ от $U^{1/2}$. Эта зависимость оказывается линейной, причем пересечение прямой с осью ординат дает $E_0 = 0,76 \text{ эВ}$, что соответствует найденному значению из температурной зависимости тока в слабом поле. Из температурной зависимости тока в области сильных полей (рис. 3, кривая 3) можно найти глубину ловушек, которая с учетом Пул-Френкелевского понижения барьера $\Delta E\phi - n = 0,08 \text{ эВ}$ оказывается равной $E_t = (0,68 + 0,08) \text{ эВ} = 0,76 \text{ эВ}$. Это значение совпадает со значением найденным выше из температурной зависимости тока в слабом поле.

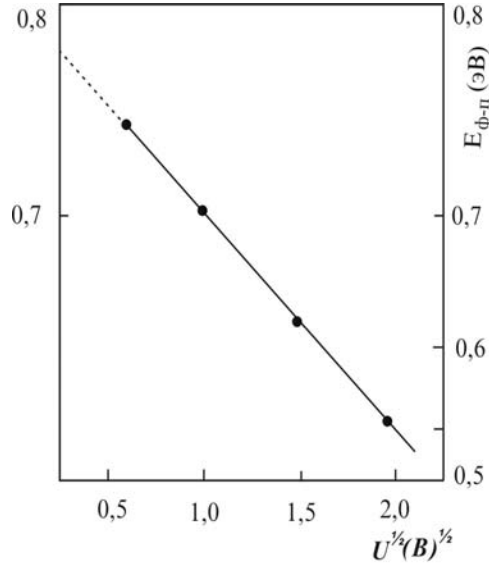


Рис.6 Зависимость величины понижения барьера $\Delta\Phi$ от $U^{1/2}$ для структуры Al-PbPc-Ag.

На рис. 7 приведена зависимость тока в запертом направлении от напряжения. При больших напряжениях ($U > 2,5 \text{ В}$) в Френкелевских координатах $\lg I/U \sim U^{1/2}$ эта зависимость линейная, причем с ростом температуры наклон уменьшается. Такая зависимость может быть следствием эмиссии Френкеля-Пула, когда происходит увеличение носителей тока вследствие термополевой ионизации ловушек [12]. При этом коэффициент Френкеля-Пула $\beta_{\Phi-II}$ определяется по наклону линейных участков зависимости $\lg I/U \sim U^{1/2}$ (рис. 7) по соотношению:

$$\beta_{\Phi-II} = \frac{KT}{e} \frac{\partial \ln I/U}{\partial U^{1/2}} \sqrt{d}. \quad (7)$$

Оказалось, что при толщине пленки $d = 1,0 \text{ мкм}$ $\beta_{\Phi-II} = 4,1 \cdot 10^{-5} (\text{ВМ})^{1/2}$, что примерно в два раза больше чем Шоттковское значение β_{III} и практически не зависит от температуры. Из теории следует, что β_T зависит только от диэлектрической проницаемости материала и определяется по формуле:

$$\beta_T = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Определенная по этой формуле значение β_T оказалось равным $4 \cdot 10^{-5} (\text{ВМ})^{1/2}$. С другой стороны используя значения $\beta_{\Phi-II}$ вычисленное по формуле (7) и учитывая, что коэффициент Френкеля-Пула должна превышать коэффициент

Шоттки в два раза, то по формуле:

$$\beta_{ш} = KT \frac{\partial \ln I}{\partial U^{1/2}} \sqrt{\lambda_s} \quad (9)$$

можно оценить толщину барьерного слоя λ_s . При $\beta_{\Phi-II} = 4,1 \cdot 10^{-5} (BM)^{1/2}$ величина $\lambda_s = 800 \text{ \AA}$.

Таким образом, эквивалентными по информативности методами исследования ВАХ и температурных зависимостей установлены некоторые параметры диодной структуры *Al-PbPc-Ag*.

Установлено, что механизм выпрямления переменного тока диодом определяется природой электропроводности в «сендвиче» *Al-PbPc-Ag*, которая описывается теорией токов, ограниченных пространственным зарядом (проводящее состояние диода), и эффектами Шоттки и Френкеля-Пула (низко- и высокополевое непроводящие состояния диода соответственно). Перспективность применения в микроэлектронике исследованного диода определяется как его электрическими параметрами, так и технологическими особенностями формирования микроэлементов из сублимирующегося при низкой температуре ($T \approx 750 \text{ K}$) *PbPc*. Это обстоятельство облегчает очистку материала и позволяет формировать топологию микроэлементов без применения вспомогательных материалов.

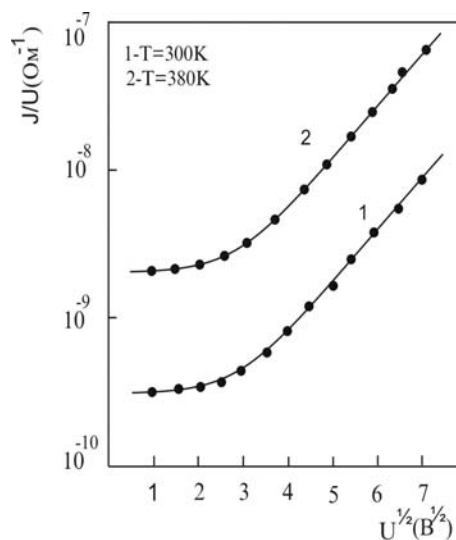


Рис.7 Зависимость отношения I/U от U , при температурах 300К (1) и 380К (2). Толщина пленки $d=1,0\text{ мкм}$, площадь $S=5 \cdot 10^{-2}\text{ см}^2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970, с. 537.
2. Садрадинов С.А., Бархалов Б.Ш., Мартыненко А.П., Видади Ю.А. Токовые и емкостные характеристики диодной структуры на основе фталоцианина меди. Механизм электропроводности. Электронная техника. Вып. 6, 1977, с. 29-34.
3. Панахов М.М., Садрадинов С.А., Джаббаров Д.Г., Бархалов Б.Ш. Влияния кислорода на выпрямляющие свойства структуры с барьером Шоттки на основе фталоцианина магния (*MgPc*). - *Baku Universitetinin xəbərləri*. № 2, 2002, с. 33.
4. Ламперт М., Марк П. Инженционные токи в твердых телах. М.: Изд. Мир, 1973.
5. М.М.Panahov, S.A.Sadraddinov, J.H.Jabbarov, B.Sh.Barkhalov. The mechanism of electrical conductivity in thin – film Structure on the basis of the organic Semiconductor Vanadium phthalocyanine. – *Baku Stat. University, Cild XI*, № 3, 2005, p. 7.
6. Мартыненко А.П., Видади Ю.А., Журавлев Г.И., Садрадинов С.А. О механизме переноса носителей заряда и выпрямления переменного тока в «сендвичах» металл-полупроводник фталоцианина ванадила –металл. «Электронная техника». Вып. 3, сер. 6, 1983, с. 27.
7. Видади Ю.А., Садрадинов С.А., Зейналлы А.Х. Эффект Франкеля-Пула во фтало-

- цианине. Письма в ЖТФ, том 8, вып. 5, 1982, с. 303.
8. Hamay G. On the trap. Distribution in thin films of Copper phthalocyanine . Phys. Stat. Sol., № 1, V. 26, 1968, p. 311.
 9. D.F.Barbe, C.R. Westgate. J.Chem Phys., № 8, V. 52, 1970, p. 4046.
 10. Видади Ю.А., Садраддинов С.А. Термополевая ионизация ловушек во фталоцианине. Док. АН Аз.ССР, № 9, 1983, с. 44.
 11. Видади Ю.А., Садраддинов С.А. Эффект Френкеля-Пула во фталоцианине. Электроника орг.материалов, М.: Наука, 1985, с. 208.
 12. Садраддинов С.А., Джаббаров Д.Г., Бархалов Б.Ш. О механизме электропроводности в тонкопленочной структуре на основе Ag/VoPc/Ag. «Rabitə və elm» elmi-texniki konfransın materialları. Bakı, 2002, səh. 123.
 13. Френкель Д.Н. Сочинение избранных трудов. Л.: АН СССР, т.2, 1958, с. 217.

ÜZVİ YARIMKEÇİRİCİ ƏSASINDA NAZİK TƏBƏQƏLİ STRUKTURLARDA ELEKTRİKKEÇİRMƏ MEKANİZMİNİN TƏDQIQI

S.Ə.SƏDRƏDDİNOV

XÜLASƏ

Üzvi yarımkeçirici ftalosianın qurğuşun (PbPc) əsasında metal-yarımkeçirici-metal strukturunun volt-ampere və cərəyanın temperatur asılılıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, VAX kəskin şəkildə tətbiq olunan gərginliyin qütblərindən asılıdır və diodun dəyişən cərəyanı düzləndirmə əmsali strukturun oksigen atmosferində termoaşqarlanma dərəcəsinə əsasən idarə oluna bilər. Hər iki istiqamətdə VAX və cərəyanın temperatur asılılıqlarının analizindən Al-PbPc-Ag strukturunun bir sıra vacib parametrləri təyin edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, nazik təbəqəli diodun keçirici istiqamətdə həcm yükləri ilə məhdudlanmış cərəyanlar, əks istiqamətdə isə Şottki və Frenkel-Pul (uyğun olaraq diodun alçaq - və yüksək sahəli blokirovkaedici halı) effektlərinə əsasən izah edilə bilər. Strukturda yükdaşıyıcılar üçün potensial çəpər (Şottki çəpəri) PbPc təbəqəsi ilə Al elektrodunun ayrılma sərhəddində yaranır.

INVESTIGATION OF CONDUCTANCE MECHANISM IN THIN FILMS STRUCTURES ON THE BASIS OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

S. A.SADRADDINOV

SUMMARY

The volt-ampere characteristics and temperature dependence of current in structures metal-semiconductor- metal (MSM) on the basis of phthalocyanine of hidragium organic semiconductors have been investigated. The equivalence by information several parameters of diode structures Al-PbPc-Ag are established by. He methods of investigation of VAC and temperature dependences. It is established that rectifying mechanism of alternating current is described by theory of current limited by spatial charges (conductive state of diode), also by phenomenon Schottky and Frenkel-Poul (low – and high field non-conductive state of diode, accordingly). It can be concluded by the prepared results that revers contact (Schottky barrier) is appearance at contact region of PbPc and Al electrodes.