

UDK 669.3:621.382.2

## КОНТАКТНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВО ФТАЛОЦИАНИНАХ

С.А.САДРАДДИНОВ

*Бакинский Государственный Университет*  
*physis@bsu.az*

*Различными методами исследованы диодные структуры металл-полупроводник-металл (МПМ) на основе органического полупроводника-металлических комплексов фталоцианина. Эквивалентными по информативности методами исследования диодной структуры Al-металлические комплексы фталоцианина-Ag установлено, что механизм выпрямления переменного тока описывается теорией токов, ограниченных пространственным зарядом (проводящее состояние диода), а также эффектами Шоттки и Френкеля-Пула (низко- и высокополевое состояние диода, соответственно) и из полученных результатов можно заключить, что блокирующий контакт (барьер Шоттки) возникает на границе металлических комплексов фталоцианина и Al-электродом. Путем изменения степени термического легирования образцов, можно управлять свойствами пленочных структур на основе металлических комплексов фталоцианина.*

**Ключевые слова:** контактные эффекты, фталоцианины, барьер Шоттки, эффект Френкеля-Пула.

Проводимость системы металл-диэлектрик определяется не только свойствами самого диэлектрика, но также в значительной мере взаимодействиями диэлектрика с контактами. Диэлектрик может образовывать с металлами и запирающий (блокирующий) контакт, особенно если в диэлектрике имеются ловушки с большой концентрацией. Реальные диэлектрики всегда обладают локальными областями отличающихся от соседних областей и имеющих с ними некоторую границу раздела. Но при этом в указанных границах могут возникать потенциальные барьеры для носителей заряда. В простейшем случае это могут быть барьеры Шоттки [1].

Несмотря на наличие большого числа работ по изучению фталоцианинов наблюдается существенное расхождение данных, полученных различными авторами на одних и тех же объектах. Недостаточно полно исследованы механизмы переноса заряда в различных условиях. Современное состояние изученности показывает, что использование тонкопленочных приборов с барьером Шоттки на основе органических попу-

проводников находится в стадии интенсивного изучения и развития и, несмотря на достигнутые успехи требует решения ряда физических и технологических задач.

Нами было установлено, что при надлежащем выборе материала электродов к органическим полупроводникам фталоцианинового ряда можно создать как омический, так и блокирующий контакт. В настоящей работе исследованы диодные структуры на основе органического полупроводника металлических комплексов фталоцианина.

Выпрямление на границе метал-полупроводник возникает из-за наличия потенциального барьера между этими материалами [2]. Электрическое поле понижает барьер и уменьшает работу выхода:

$$\Delta\varphi = |U(x_0)| = e \sqrt{\frac{eF}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}, \quad (1)$$

где  $\varphi$  - работа выхода.

Из этой формулы видно, что правая часть этого уравнения в два раза меньше правой части формулы:

$$\Delta E = e \sqrt{\frac{eF}{\pi\epsilon\epsilon_0}}, \quad (2)$$

что служит основанием отличить эмиссию Шоттки от ионизации по Френкелю при анализе соответствующих экспериментальных токов в пленках.

Наклоны кривых в зависимости  $\lg j=f(\sqrt{F})$  и угловые коэффициенты линейной зависимости для эмиссии Шоттки определяется в виде:

$$\operatorname{tg} \beta_u = \frac{0,43}{kT} \left( \frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

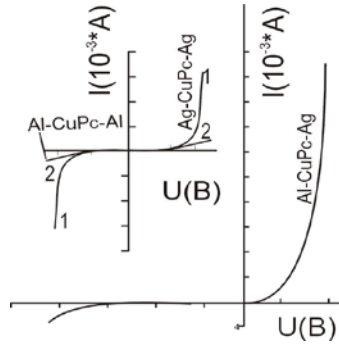
где

$$\beta_u = \left( \frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} - \text{коэффициент Шоттки.}$$

Для определения наличие потенциального барьера на границе раздела металл-диэлектрическая пленка нами исследованы ВАХ структуры с пленками фталоцианина с различными металлическими электродами.

На рис.1 приведены ВАХ структуры с одинаковыми *Al-Al*; *Ag-Ag* и различными *Al-Ag* электродами. Видно, что ток через структуры *Al-CuPc-Ag* в значительной мере зависит от полярности приложенного напряжения. В структурах *Al-CuPc-Al* и *Ag-CuPc-Ag* ток не зависит от полярности приложенного напряжения и ВАХ симметричные. При одинаковом напряжении ток в структуре с *Ag-Ag* электродами всегда больше,

чем в структуре с *Al-Al* эдэлектродами, хотя толщины *CuPc* и площади электродов в них очень близкие. Из этого можно заключить, что блокирующий контакт возникает на границе *CuPc* и *Al* электродом. Пропускное направление диодной структуры соответствует малому положительному потенциалу (меньше 0,5 В) на *Al* электроде. Следовательно *CuPc* имеет дырочную [3] проводимость.



**Рис.1.** Статическая ВАХ при температуре 303 К структуры *Al-CuPc-Ag*. На вставке статическая ВАХ структуры *Ag-CuPc-Ag* (1) и *Al-CuPc-Al* (2) с одинаковыми геометрическими разрезами.

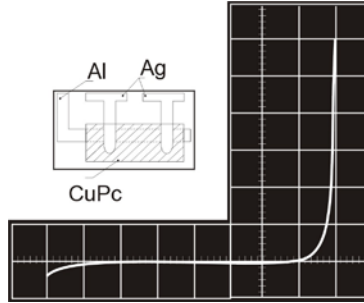
На рис.2 приведены осциллограмма ВАХ «сэндвич»а *Al-CuPc-Ag* на частоте 50 Гц. Видно, что коэффициент выпрямления «сэндвича» достаточно большой и достигает  $10^4$  при  $U=2$  В, причем проводящее состояние его соответствует положительному потенциалу на *Al* электроде. Учитывая то, что *CuPc* является полупроводником р-типа полученные результаты дают основание предполагать, что энергетический барьер для основных носителей заряда образуется на границах раздела *Al-CuPc*.

На ВАХ, построенные в координатах  $\lg \dot{I} - \lg U$  (рис. 3), имеется два хорошо заметных участка, в которых выполняется «ловушечный» квадратичный закон  $\dot{I} \sim U^2$  и два вертикальных участка полного заполнения ловушек, что свидетельствует о наличии в слое *CuPc* двух достаточно разделенных по энергиям уровней захвата [4]. Глубина этих уровней отсчитанных от верхнего края валентной зоны, найденных из температурной зависимости тока на первом и втором квадратичных участках оказалась равной 0,36 и 0,62 эВ, что близко значениям глубин расположения энергетических уровней ловушек, найденных ранее для *CuPc* другими методами [5].

Отметим, что в областях степенной зависимости (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  $U_{IFL}$  можно найти концентрацию уровней захвата из выражения [6]:

$$N_t = \frac{\varepsilon}{ed^2} U_{TFL}, \quad (4)$$

где  $d$ - толщина пленки,  $\varepsilon$  -диэлектрическая постоянная, которая равна 3,2 для  $CuPc$  [7]. Суммарная концентрация центров захвата  $N_t$ , вычисленная по напряжениям предельного заполнения ловушек обоих типов, составляет  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .



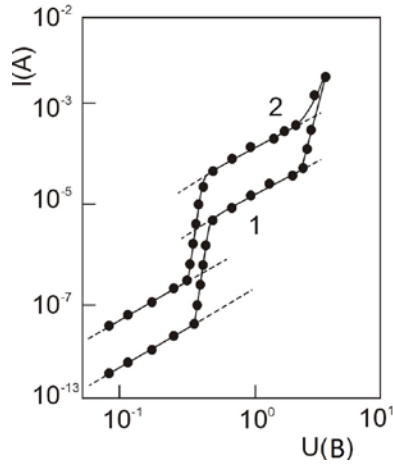
**Рис.2.** Осциллограмма тока через «сэндвич» Al-CuPc-Ag.  $T=403\text{K}$ ,  $f=50\text{Гц}$ ,  $R_H=20\text{кОм}$ .  
Одно деление по оси  $x$  2В, по оси  $y=10^{-5}$  А.

ВАХ структуры  $Al-CuPc-Ag$  в непроводящем состоянии (положительный потенциал на Ag) в координатах  $\lg I - U^{1/2}$  представлена на рис.4, где видны два участка с экспоненциальной зависимостью  $I$  от  $U^{1/2}$ , что может быть истолковано как с точки зрения надбарьерной эмиссии Шоттки, так и с точки зрения эффекта Френкеля-Пула в объеме слоя полупроводника. Выбор между указанными механизмами можно сделать прежде всего на основании исследования наклона прямых  $I$  от  $U^{1/2}$ . На начальных участках ВАХ ( $U < 1,3$  В) механизм электропроводности хорошо описывается выражением для тока, определяемого надбарьерной эмиссией Шоттки:

$$I_s = A \exp(\beta F_s^{1/2} / kT), \quad (5)$$

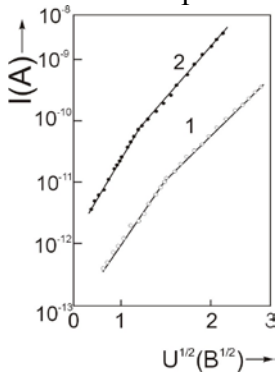
где  $\beta = (e^3 / 4\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$  - коэффициент Ричардсона-Шоттки,  $A = \exp(-\Phi / kT)$ ,  $F_s = U / \lambda_s$  - поле в области контакта,  $\lambda_s$  - ширина области контакта (барьера) определенная по формуле [7]

$$\lambda_s = \epsilon\epsilon_0 \frac{S}{C_s}, \quad (6)$$

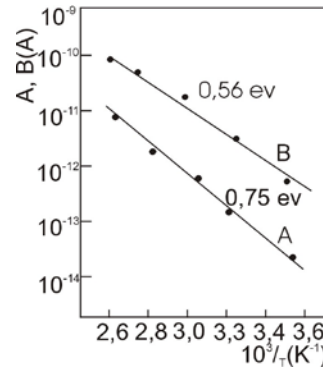


**Рис.3.** ВАХ «сендвича» *Al-CuPc-Ag* в проводящем состоянии, при температурах: 1-323 и 2-373 К.  $S=1,2 \text{ мм}^2, d=0,4 \text{ мкм}$ .

равная  $800 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon$ -диэлектрическая постоянная ( $\epsilon=3,2$  для *CuPc*),  $\Phi$ - величина контактного энергетического барьера.



**Рис.4.** ВАХ «сендвича» *Al-CuPc-Ag* в непроводящем состоянии: 323 (1) и 373 К (2).  $S=1,2 \text{ мм}^2, d=0,40 \text{ мкм}$ .



**Рис.5.** Температурная зависимость коэффициентов А и В «сендвича» *Al-CuPc-Ag*.

Среднее значение полученного из численного анализа выражения:

$$\beta_{us} = kT \frac{\partial \ln I_s}{\partial U^{1/2}} \sqrt{\lambda_s}, \quad (7)$$

для первых прямолинейных участков ВАХ на рис,4 составляет  $2,4 \cdot 10^{-5} (\text{В} \cdot \text{м})^{1/2}$ , что удовлетворительно согласуется с величиной (вычисленной значениями  $\epsilon$  и констант) и равно  $2,1 \cdot 10^{-5} (\text{В} \cdot \text{м})^{1/2}$ . Изменение наклона при  $U > 1,3 \text{ В}$  связано с изменением характера проводимости, а именно с переходом от ограничения тока контактами к ограничению его объемом слоя [5], что можно представить следующим образом. Приложенное к образцу напряжение  $U$  прераспределяется между контактом и объемом.

При  $U < 1,3$  В сопротивление обедненной свободными носителями заряда области контакта (барьер Шоттки) на два-три порядка превышает сопротивление объема, поэтому большая часть напряжения прилагается к барьеру и меньшая - к объему *CuPc*, обеспечивая тем самым неразрывность тока в рассматриваемой структуре. При возрастании напряжения в результате реализации эффекта Шоттки сопротивление области контакта уменьшается настолько, что проявляется поле в объеме *CuPc*. При  $U \approx 1,3$  В сопротивление в области контакта становится сравнимым с сопротивлением объема, а при дальнейшем повышении напряжения поле в основном локализуется в объеме, поэтому в области  $U \approx 1,3$  В механизм электропроводности можно описать термополовой эмиссией электронов из ловушек, облегченной полем, то есть эффектом Френкеля-Пула:

$$I = V \exp(2 \beta F_b^{1/2} / kT), \quad (8)$$

где  $F_b = U/d$ ;  $d$  - толщина слоя,  $V \sim \exp(-E_t/kT)$ ,  $E_t$  - глубина ловушек.

Среднее значение  $\beta$ , аналогично полученным из вторых линейных участков (рис.4), при  $d = 0,4$  мкм, равно  $2,3 \cdot 10^{-5} (\text{В} \cdot \text{м})^{1/2}$ , что хорошо согласуется с известным  $\beta = 2,1 \cdot 10^{-5} (\text{В} \cdot \text{м})^{1/2}$ .

У определенных из зависимостей температурных коэффициентов  $A$  и  $B$  значения  $\Phi$  и  $E_t$  (рис.5) оказалось равными, соответственно  $\Phi = 0,75$  эВ и  $E_t = 0,56$  эВ. Последнее значение близко к величине  $E_t = 0,63$  эВ, найденный из анализа температурной зависимости ВАХ «сендвича» в проводящем состоянии. Можно полагать, что на первой стадии преодолевается полем барьер Шоттки и одновременно ионизируется ловушки глубиной 0,36 эВ, а на второй стадии осуществляется термополовой ионизация ловушек глубиной 0,60 эВ. Дополнительную информацию о свойствах исследуемой структуры дает исследование токов диэлектрической релаксации (*T.D.R.*). На рис. 6 показана температурная зависимость *TDR* (1) для симметричной структуры *Al-CuPc-Al*, которая было получена следующим образом. К предварительно прогретому до 425 К и охлажденному без поля образцу при комнатной температуре прикладывалось напряжение  $U = 0,4$  В ( $U < U_t$ ) и в режиме линейного нагрева со скоростью 0,1 град/сек регистрировался ток релаксации. Ток диэлектрической релаксации определяется выражением:

$$I_r = e \mu N_c S \exp\left[\frac{2\beta F^{1/2} - E_t}{kT}\right], \quad (9)$$

где  $N_c$  - эффективная плотность состояний  $C$ -зоне,  $\mu$  - подвижность,  $S$  - площадь образца. Из (9) видно, что наклон зависимости  $\lg I_r$  от  $1/T$  дает глубину ловушек  $E_t$  с учетом пул-френкелского понижения барьера между ними, а экстраполяция к  $1/T = 0$  позволяет определить произведение  $\mu N_c$ . Найденные, таким образом,  $E_t$  и  $\mu N_c$  оказались равными, соответственно 0,55 эВ и  $3 \cdot 10^{16}$  (м·В·сек). На рис.6 также приведена температур-

ная зависимость стационарного тока (2). Найденная из наклона этой зависимости высота барьера оказывается равной  $\Phi=0,76$  эВ. Эти значения  $\Phi$  согласуются с результатами полученными из анализа ВАХ.

На рис. 7 приведена температурная зависимость тока структур *Al-PIPC-Ag*. Напряжения на образце: 0,4 В (для кривых 1,2) и 4 В (для кривых 3,4). Определенная из температурной зависимости тока (рис.7, кривая 2), высота барьера составляет  $\Phi=0,70$  эВ. Вычисление  $\beta$  для второго прямолинейного участка с использованием  $d=1$  мкм, дает  $4,1 \cdot 10^{-5} (В \cdot м)^{1/2}$ , что примерно в два раза больше его теоретического значения. Это говорит о том, что в области сильных полей имеет место переход от ограничения тока электродами к ограничению тока объемом [8] и, что проводимость обусловлена термополевой ионизацией ловушек в объеме *PIPC*. В этом случае из температурной зависимости тока в области сильных полей (рис.7, кривая 3) можно найти глубину ловушек, которая с учетом френкелевского понижения барьера ( $\Delta E_t=0,08$  эВ) оказывается равной  $E_t=(0,68+0,08)$  эВ=0,76 эВ. Это значение совпадает со значением, найденным выше из температурной зависимости прямых ВАХ.

Исследования аналогичными методами диодной структуры пленок *VoPc, CuPc, MgPc* дают такие же результаты, разница только в цифровых значениях параметров.

Ниже мы приводим результаты исследований влияния обработки пленки в кислородной атмосфере на электрические свойства барьера Шоттки *Al-MgPc* в пленочной структуре *Al-MgPc-Ag*. Показано, что легированием кислородом *MgPc* можно управлять свойствами пленочных структур фталоцианиновых полупроводников.

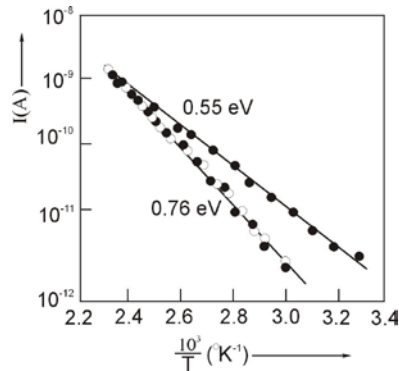


Рис.6. Температурная зависимость TDR (1) и стационарного тока (2). (светлые кружки нагрев, темные-охлаждение)

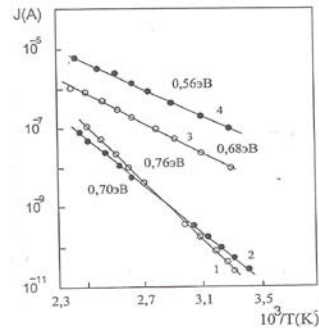


Рис.7. Температурная зависимость тока в структуре *Al-PIPC-Ag*. Напряжения на образце 0,4 (для кривых 1,2) и 4 В (для кривых 3,4). Светлые кружки соответствует положительному, темные-отрицательному смещению на Ag электроде.

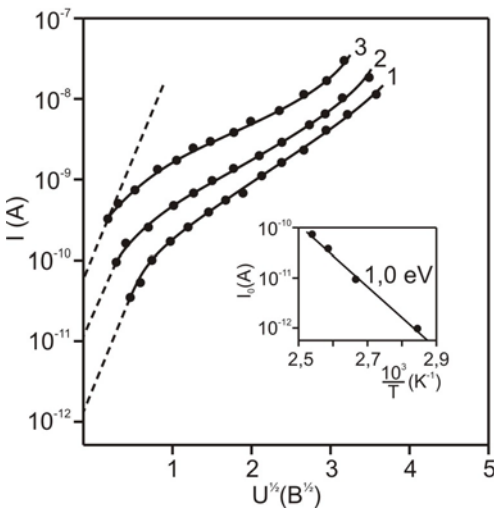
Используемый в исследованиях *MgPc* нами дополнительно очищался путем двухкратной вакуумной сублимацией. Легирование кислородом производилось путем выдержки пленки в атмосфере кислорода или воздуха при температуре 390-420К. Все измерения проводилось в вакууме  $\cong 10^{-5}$ Тор.

На рис.8 и 9 приведены ВАХ структуры *Al-MgPc-Ag*, обработанного в высоком вакууме (рис.8) и в атмосфере кислорода (рис.9) при различных температурах, в координатах  $\lg I \sim U^{1/2}$ . В непроводящем состоянии (положительный потенциал на Ag электроде) при малых напряжениях ток определяется надбарьерной эмиссией Ричардсона-Шоттки определяемое формулой (5).

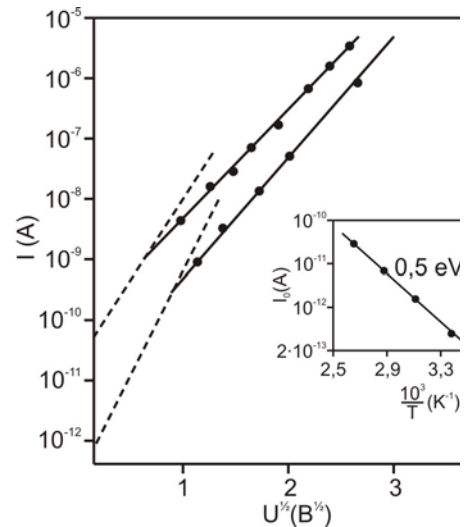
На рис.9 показано ВАХ структура обработанного в атмосфере кислорода. Найдено, что на контакте *Al-MgPc* образуется барьер Шоттки, вследствие ионизации примесных уровней кислорода, расположенных на 0,6 эВ выше вершины валентной зоны [7,8]. При нулевом смещении толщина барьера Шоттки равна 140 Å, которая определена при значениях  $\beta_{in} = 2,3 \cdot 10^{-5} (\text{В} \cdot \text{м})^{1/2}$  и  $\partial \lg I / \partial U^{1/2} = (3,4/10^{-8}) \text{ А} \cdot \text{В}^{1/2}$  из формулы:

$$\beta_{in} = \kappa T q^{-1} \frac{\partial \lg I}{\partial U^{1/2}} \lambda_{in}, \quad (10)$$

которая, при подаче малого напряжения смещения меняется в несколько раз.



**Рис. 9.** ВАХ структуры *Al-MgPc-Ag* обработанного в атмосфере кислорода, в заперном направлении при температурах: 298(1), 398 (2) 423(3) К. На вставке зависимость тока от обратной температуры.



**Рис.8.** ВАХ структуры *Al-MgPc-Ag* обработанного в высоком вакууме, при температурах 346 (1),373 (2) и 393 К (3). На вставке зависимость тока от обратной температуры.

Температурная зависимость тока, полученная в результате экстраполяции зависимостей  $IgI \sim U^{1/2}$  для области малых напряжений до оси токов при  $U=0$  представлена на вставке рис. 8 и 9. По наклону прямой можно определить высоту потенциальных барьеров для образцов, обработанных в высоком вакууме и в атмосфере кислорода, которое соответственно, равны 1,0 и 0,5 эВ. Сравнивая величины потенциальных барьеров Шоттки можно заключить, что меняя степень легирования образца можно управлять свойствами пленочных структур на основе *MgPc*, *VoPc*, *PIPc*, *CuPc*.

На основании полученных данных можно рекомендовать полупроводниковые приборы с качественно новыми свойствами. В частности, получен эффект выпрямления во фталоцианинах меди ванадила и магния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Afanasjev A.V., Pin V.A., Petrov A.A. Silicon carbide Schottky barriers wide temperature range elektron transport theoretical analysis and its experimental verification. Pros.of ISSCRM-2000, III International Seminar on silikon carbide and relatcd materials, May 24-26, 2000, p.119.
2. Sussman A. Presented at the thin film symposium, meeting of the elektrochemical society. Pittsburgh, Pennsylvania. April 15-18, 1963.
3. Sussman A. Space – chage limited currents in copper phthalocyanine thim films. J. Appl. Phys., V38, № 7, 1967, p. 2748.
4. Панахов М.М., Садрадинов С.Ф., Джабаров Дж., Бархалов Б.Ш. Влияние кислорода на выпрямляющие свойства структуры с барьером Шоттки на основе фталоцианина магния (*MgPc*). *Bakı Universitetinin Xəbərləri (fiz.-riy. elm. ser.)*. Bakı, 2002, № 2, с.33.
5. Садрадинов С.А., Бархалов Б.Ш., Мартыненко А.П., Видади Ю.А. Токковые и емкостные характеристики диодной структуры на основе фталоцианина меди. механизмы электропроводности. *Электронная техника*, 1977, в.6, с.29-34.
6. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973, с.89.
7. Видади Ю.А., Садрадинов С.А., Халилов Ш.С. Свойства пленочных структур с барьером Шоттки на основе легированного кислородом магний фталоцианина» *Электроника органических материалов*. М.: Наука, 1985, с.179-182.
8. Панахов М.М., Садрадинов С.Ф., Джабаров Дж., Бархалов Б.Ш. The mechanism of electrical conductivity in thin-film structure on the basis of the organic semiconductor vanadium phthalocyanine. *J.Fizika*, 2005, с. XI , №3, s.7-9.

#### FTALOSIANİNLƏRDƏ KONTAKT EFFEKTLƏRİ

S.Ə.SƏDRƏDDİNOV

XÜLASƏ

Üzvi yarımkeçiricilər sinifinə aid olan ftalosianin və onun metal komplekslərinin (*CuPc*, *VoPc*, *PbPc*, *MgPc*) metal-yarımkeçirici-metal «sandviç» strukturlarında kontakt effektləri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, nazik təbəqəli ftalosianin maddəsi ilə kontakta gətirilən metal elektrodların seçilməsindən asılı olaraq, həm omik və həm də blokirovkaedici kontaktlar yaratmaq olar. Müxtəlif metodlarla aparılan tədqiqatlardan müəyyən edilmişdir

ki, diodun dəyişən cərəyanı düzləndirmə mexanizmi Al-ftalosianinin metal kompleksləri-Ag «sendviç» strukturunda düzləndirici istiqamətdə fəza yükləri ilə məhdudlanmış cərəyanlar nəzəriyyəsi ilə, diodun bağlayıcı istiqamətdə keçiricilik mexanizmi isə uyğun olaraq alçaq və yüksək sahəli elektrik sahələrində Şottki və Frenkel-Pul effektləri ilə təyin edilir. Strukturlarda yükdaşıyıcılar üçün potensial çəpər (Şottki çəpəri) ftalosianin təbəqələri ilə Al elektrodunun ayrılma sərhədində yaranır.

Aşkar olunmuşdur ki, VoPc və MgPc maddələrinə oksigen aşqarının vurulma dərəcəsinədən asılı olaraq, diodun elektro-fiziki xassələrini idarə etmək olar.

**Açar sözləri:** kontakt effektləri, ftalosianinlər, Şottki çəpəri, Frenkel-Pul effekti.

## CONTACT EFFECTS IN PHTHALOCYANINE

S.A.SADRADDINOV

### SUMMARY

The chapter studies the diode structures of metal-semiconductor-metal (MSM) on the basis of phthalocyanine organic-metal complexes by various methods. The research methods of diode structure of Al-metal complexes of phthalocyanine-Ag, equivalent for informativity, determines that the mechanism of rectification of alternating current is described by the theory of limited spatial charge (conducting state of diode), as well Schottky and Frenkel-Poole effects (low- and high-field states of diode respectively), and the results conclude that the blocking contact (Schottky barrier) occurs on the boundary of metal complexes of phthalocyanine and Al-electrodes. The features of thin-film structures on the basis of metal complexes can be controlled through changing the level of thermal doping.

**Key words:** contacts effects, phthalocyanine, Schottky barriers, Frenkel-Poole effect.

*Поступила в редакцию: 15.02.2012 г.*

*Подписано к печати: 08.05.2012 г.*