



Долженко Дмитрий Игоревич

**Влияние тока инжекции и объемного заряда на диэлектрические  
свойства поликристаллических пленок фуллерита C<sub>60</sub>**

1.3.5. Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

**Научный**

**Сударь Николай Тобисович,**

**руководитель:**

Доктор физико-математических наук, доцент.

**Официальные  
оппоненты:**

**Кастро Арата Рене Алехандро,**

Доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физической электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», г. Санкт-Петербург.

**Бобков Антон Алексеевич,**

Кандидат технических наук, ассистент кафедры микро- и наноэлектроники федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», г. Санкт-Петербург.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится «29» марта 2023 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета У.1.3.5.11 ФГАОУ ВО «СПбПУ» (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, корпус 2, аудитория 347).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте [www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru) ФГАОУ ВО «СПбПУ».

Ваши отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения (организации), просим направлять по указанному адресу в диссертационный совет У.1.3.5.11.

Автореферат разослан «\_\_» февраля 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета У.1.3.5.11

Соловьев К.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность.** Использование органических материалов в микро- и наноэлектронике рассматривается не только как перспективное направление совершенствования технологии изготовления современных электронных приборов, но и открывает возможность создания новых устройств и приборов органической электроники. Однако физические процессы, определяющие электрические и диэлектрические свойства этих материалов, еще до конца не выяснены, что затрудняет решение многих практических задач. В последние годы значительный интерес проявляется к изучению такой аллотропной модификации углерода, как фуллерит. Это вещество состоит из молекул углерода — фуллеренов и является органическим полупроводниковым материалом n-типа. Интерес к его изучению обусловлен потенциальными возможностями использования данного материала в органической электронике.

Объектами настоящего исследования являются поликристаллические пленки фуллерита  $C_{60}$ , которые, в отличие от монокристаллов  $C_{60}$ , более дешевы и доступны, что открывает широкие возможности по созданию разнообразных полупроводниковых устройств — диодов, транзисторов, ячеек памяти и фотоячеек.

Стремление к уменьшению физических размеров полупроводниковых элементов преследует цели, связанные с повышением эффективности — увеличение быстродействия, уменьшение энергопотребления и габаритов изделия. Такие устройства могут подвергаться воздействию сильных электрических полей, что будет сказываться на свойствах используемых материалов. В имеющейся литературе отсутствуют систематизированные данные о диэлектрических и электрических свойствах поликристаллических пленок фуллерита  $C_{60}$  в сильных электрических полях. Не ясна роль накапливающегося в них объемного заряда (ОЗ) и особенности его воздействия на вольт-амперные характеристики (ВАХ), а также влияния на диэлектрические свойства пленок в различных диапазонах частот. Нет однозначного мнения о роли интеркалированного в  $C_{60}$  кислорода и его влиянии на диэлектрические характеристики пленок. Вместе с тем выяснение данных вопросов является принципиально важной задачей, имеющей большую научную и

практическую значимость. Ее решение позволит понять особенности поведения поликристаллических пленок фуллерита  $C_{60}$  при использовании их в воздушной среде в сильном электрическом поле и физически обосновать различные аспекты технологии изготовления электронных приборов и устройств на основе пленок фуллерита  $C_{60}$ .

Таким образом, исследование диэлектрических характеристик поликристаллических пленок  $C_{60}$  в широкой области частот в условиях воздействия сильных электрических полей актуально и является важным шагом на пути к созданию органических электронных компонентов на основе пленок фуллерита  $C_{60}$ .

**Целью работы** являлось выявление особенностей электрических и диэлектрических свойств тонких поликристаллических пленок фуллерита  $C_{60}$ , в условиях воздействия на них сильного электрического поля, приводящего к накоплению в пленках объемного заряда.

**Задачи диссертационной работы**, отвечающие поставленной цели, состояли в следующем:

1. Выполнить экспериментальное исследование электрических и диэлектрических свойств пленок фуллерита  $C_{60}$  нанесенных на подложки из кремния различной проводимости. Установить вид вольт-амперных характеристик и диэлектрических спектров исследуемых структур в широком частотном диапазоне при различных температурах и напряженности внешнего постоянного электрического поля.

2. Проанализировать полученные экспериментальные результаты и выявить возможное влияние внешнего постоянного электрического поля на диэлектрические свойства исследуемых структур.

3. Разработать физическую модель, объясняющую особенности изменения электрических и диэлектрических характеристик исследуемых структур в постоянном электрическом поле различной напряженности.

**Научная новизна.** Выполнено систематическое исследование влияния постоянного электрического поля на температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь поликристаллических

пленок фуллерита  $C_{60}$  субмикронной толщины, нанесенных на подложки кремния различной проводимости. По итогам исследования, научную новизну работы определяют следующие результаты:

- Впервые в исследуемых структурах обнаружен эффект электроформовки, заключающийся в значительном повышении проводимости пленки и стабилизации ее электрических и диэлектрических параметров при воздействии на пленку в течение нескольких минут постоянного электрического поля напряженностью более  $10^6$  В/м.

- Установлено, что в электрическом поле напряженностью более  $10^7$  В/м вольт-амперная характеристика формованных пленок не является омической и определяется процессами электронной инжекции и током, ограниченным пространственным зарядом.

- Впервые обнаружено, что при воздействии на структуры типа  $Si/C_{60}/InGa$  сильного электрического поля на частотах менее  $10^3$  Гц происходит аномально сильное возрастание диэлектрической проницаемости пленки фуллерита  $C_{60}$ , при этом емкость исследуемых образцов на низкой частоте может превосходить их емкость на высокой частоте более чем  $10^3$  раз. Установлена зависимость данного эффекта от полярности электродов.

- Зафиксировано смещение по шкале частот максимума диэлектрических потерь в исследуемых образцах при воздействии на них постоянного электрического поля.

**Теоретическая значимость работы.** Показано, что в качестве физического механизма, определяющего аномально сильное возрастание емкости исследуемой структуры на низкой частоте, можно рассматривать межслойную поляризацию. В качестве слоев, различающихся проводимостью и диэлектрической проницаемостью, выступают насыщенные кислородом приповерхностные слои и внутренние объемы образующих пленку микрокристаллитов (структура типа зерно-прослойка).

Предложено для описания диэлектрических характеристик структур типа  $Si/C_{60}/InGa$  использовать модифицированную модель Вагнера–Купса, в которой

учитывается полевая зависимость времени релаксации звена зерно-прослойка, выполняющего роль макрорелаксатора.

**Практическая значимость работы.** Развитые в работе представления о характере воздействия на тонкие поликристаллические пленки фуллерита  $C_{60}$  открывают возможности прогнозирования свойств электронных устройств на их основе.

Выявленный в работе эффект аномального возрастания емкости структуры  $Si(p)/C_{60}/InGa$  может рассматриваться как основа при создании электроактивных структур органической электроники.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1) Нелинейный характер ВАХ обусловлен совокупным влиянием на проводимость исследуемых пленок электронной эмиссии типа Шоттки и объемного заряда, накапливающегося в пленках фуллерита вследствие захвата инжектированных электронов на ловушечные состояния. Ловушки характеризуются гауссовым распределением по энергии, их средняя глубина оценивается в  $\sim 0,2$  эВ, а их полная концентрация в  $\sim 10^{23}-10^{24}$  м<sup>-3</sup>.

2) В структурах  $Si/C_{60}/InGa$  в постоянном электрическом поле напряженностью более 40 МВ/м в низкочастотной области диэлектрического спектра наблюдается аномально сильное возрастание диэлектрической проницаемости пленки фуллерита  $C_{60}$ , превышающее значения диэлектрической проницаемости фуллерита в этом частотном диапазоне в отсутствие постоянного электрического поля примерно в 100 раз. Этот эффект становится наиболее явно выраженным при полярности электрода, обеспечивающей наибольшую плотность тока.

3) Воздействие на структуру  $Si(p)/C_{60}/InGa$  постоянного электрического поля приводит к возникновению пика диэлектрических потерь, максимум которого наблюдается на частоте 1 кГц. По мере увеличения напряженности постоянного электрического поля местоположение максимума смещается в более высокочастотную область, а амплитуда пика на зависимости  $tg\delta(f)$  возрастает.

4) В условиях воздействия постоянного электрического поля на поликристаллические пленки фуллерита  $C_{60}$  для описания особенностей ее диэлектриче-

ского спектра может быть использована модель межслойной поляризации Вагнера-Купса, дополненная предположением о существовании полевой зависимости постоянной времени релаксации макрорелаксаторов типа "звено зерно-прослойка".

5) В качестве слоев с различной проводимостью и диэлектрической проницаемостью в поликристаллических пленках  $C_{60}$  выступают обогащенные кислородом приповерхностные слои и обедненные кислородом внутренние объемы образующих пленку кристаллитов.

#### **Достоверность результатов и выводов работы обусловлена**

1) сопоставлением данных о закономерностях и особенностях электрических и диэлектрических свойств изучаемого объекта, полученных в широком диапазоне частот при различных температурах и напряженностях электрического поля, воздействующего на пленки фуллерита  $C_{60}$ ;

2) большим объемом и тщательным анализом результатов экспериментов, выполненных на современном сертифицированном оборудовании;

3) логической увязкой полученных новых результатов с известными ранее опытными данными и положениями известных теорий, а также согласием с литературными данными других авторов, когда это представлялось возможным.

**Методология диссертационного исследования.** С целью установления характера воздействия электрического поля на пленки фуллерита  $C_{60}$  использовались признанные методики измерения вольт-амперных характеристик и диэлектрических спектров исследуемых структур. Для проведения экспериментальных и теоретических исследований, а также анализа их результатов был использован системный подход, что позволило всесторонне изучить наблюдаемые эффекты.

#### **Публикации и апробация работы.**

По материалам диссертации опубликовано 8 работ, из которых 3 опубликованы в изданиях из списка ВАК, 6 — в изданиях, индексируемых в SCOPUS и Web of Science. Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях: XX Всероссийской молодежной конференции по

физике полупроводников и полупроводниковой опто– и наноэлектронике (С.-Петербург, 2019); Международной конференции "EEE Int. Conf. On Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech" в 2019 и 2022 годах, Всероссийской конференции "НЕДЕЛЯ НАУКИ ИФНиТ", С.-Петербург, 2020; Научно-практической конференции «Наука настоящего и будущего», Россия, С.-Петербург, 2019.

**Личный вклад автора.** Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор диссертации выполнял обработку экспериментальных данных, участвовал в их обсуждении и интерпретации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из Введения, 3 глав и Заключения. Содержит 107 страниц текста, 44 рисунка и список цитируемой литературы из 82 наименований.

### **Краткое содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, определены цель и задачи работы, представлена научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит обзор литературы по теме диссертации. В ней приведен обзор структуры и особенностей фуллерена и фуллерита, включая энергетические параметры, рассмотрено и проанализировано влияние кислорода на структуру макромолекулы  $C_{60}$  и на электрофизические свойства фуллерита. Рассмотрены электрические характеристики тонких пленок, а также ловушечные состояния в фуллеренах. Представлены сведения о влиянии температуры, частоты и интеркалированного кислорода на диэлектрические характеристики материала

**Вторая глава** посвящена описанию методики и особенностей проводимых измерений, а также структуре исследуемых образцов.

Объектами исследования служили пленки фуллерита  $C_{60}$ . Они изготавливались методом термического испарения в вакууме при температуре 500-600 °С микрокристаллического порошка фуллерена  $C_{60}$  на подложки из полированного

кремния n- или p-типа. Толщина пленок 200-400 нм. Фотографии пленки, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионной приставкой микроанализа, показали, что пленки имеют поликристаллическую структуру с размером кристаллитов 100-200 нм, хаотично в несколько слоев расположенных на кремниевой подложке. Концентрация атомов кислорода в пленке оценивается в  $(5-7) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ .

Кремневая подложка использовалась в качестве нижнего электрода. Верхний электрод представлял собой игольчатый электрод, изготовленный из жидкой InGa эвтектики. За счет сил поверхностного натяжения и гравитационных сил обеспечивалась стабильная форма электрода и надежный контакт с поверхностью пленки фуллерита без ее повреждения при многочисленных перестановках электрода. Диаметр пятна контакта этого электрода с пленкой оценивался в 0,2-0,5 мм<sup>2</sup>.

Для измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовался электрометрический усилитель У5-11 и источник постоянного напряжения Б5-43. Диэлектрические характеристики пленки измерялись измерителем иммитанса Е7-20, который при измерении емкости и  $\text{tg}\delta$  образцов обеспечивал возможность создания на них постоянного напряжения смещения ( $U_{см}$ ). Измерения емкости и  $\text{tg}\delta$  проводились в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц при амплитуде переменного напряжения 40 мВ.

В исследуемых структурах был обнаружен эффект электроформовки, который заключается в повышении проводимости пленки, стабилизации измеряемого тока и воспроизводимости ВАХ структур, предварительно подвергнутых воздействию сильного постоянного электрического поля. Поэтому перед измерениями образец всегда подвергался электроформовке, а при проведении измерений для минимизации возникающих фототоков образец всегда затемнялся.

**В третьей главе** представлены экспериментальные результаты измерений ВАХ исследуемых пленок, нанесенных на кремниевые подложки с различным типом проводимости. Диэлектрические спектры образцов измерялись как в постоянном электрическом поле, так и в его отсутствие.

В разделе 3.1 представлены результаты измерения ВАХ исследуемых структур. На рисунке 1 показаны ВАХ пленок фуллерита  $C_{60}$  на подложках из кремния р-типа (а) и n-типа (б). Измерения проводились при комнатной температуре ( $T = 295$  К) при различной полярности металлического электрода. Видно, что зависимости  $I(U)$  являются нелинейными, а величина регистрируемого тока зависит как от полярности InGa электрода, так и материала подложки. Влияние электродов и материала подложки становится существенным при разности потенциалов  $U$  на электродах, превышающей 0,1 В (при напряженности электрического поля  $F = 4 \cdot 10^5$  В/м ( $F = U / L$ , где  $L$  — толщина пленки)). Различие в величинах токов, измеренных на одном и том же образце при различной полярности напряжения, возрастает по мере увеличения  $U$ . При  $U = 10$  В, когда  $F \approx 4 \cdot 10^7$  В/м, оно достигает нескольких порядков величины.

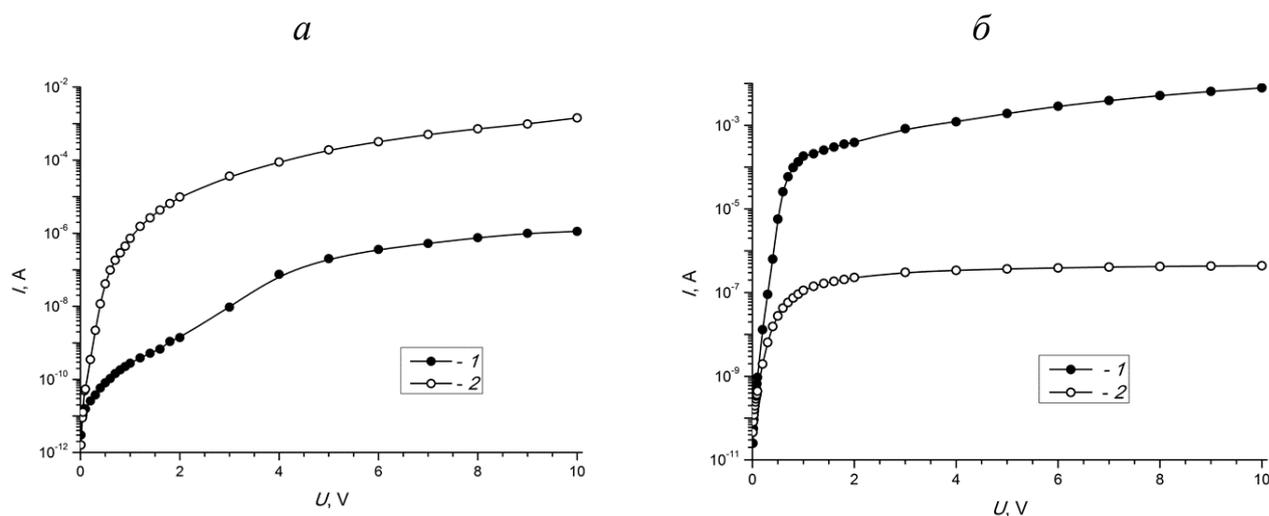


Рисунок 1 – ВАХ структур Si(p)-C<sub>60</sub>-InGa (а) и Si(n)-C<sub>60</sub>-InGa (б) при различной полярности InGa электрода. 1 – положительная полярность, 2 – отрицательная полярность

На подложках из кремния р-типа меньшие токи регистрируются при положительной полярности InGa электрода, а большие при отрицательной полярности. На подложке из кремния n-типа наблюдается противоположная картина. Влияние полярности электродов и материала подложки, на которую наносится пленка фуллерита, свидетельствуют о важной роли процессов инжекции зарядов из электродов в формировании ВАХ.

Суперлинейный характер ВАХ в сильном электрическом поле обусловлен двумя факторами: инжекционной способностью контакта и способностью материала обеспечить необходимую объемную проводимость. Оба фактора зависят от температуры и напряженности электрического поля.

В качестве подтверждения доминирования инжекционных процессов при формировании ВАХ может рассматриваться их линейаризация или в координатах  $\lg j - \sqrt{F}$  (при эмиссии по Шоттки), или же в координатах  $\lg(j/F^2) - 1/F$  (при полевой инжекции носителей заряда). Однако ВАХ удалось линейаризовать только в координатах  $\lg j - \sqrt{F}$ , при этом линейаризованная зависимость представляла собой ломаную линию, состоящую из двух линейных участков, коэффициенты наклона прямых на которых не соответствовали наклонам прямых, реализуемым при эмиссии типа Шоттки.

ВАХ исследуемой пленки были измерены при температурах от 288 до 343 К. Результаты этих измерений, выполненных при различной величине напряжения и полярности InGa электрода, показали, что в координатах  $\lg j \sim 1/T$  они могут быть аппроксимированы прямыми. Независимо от типа подложки и полярности электрода, с увеличением температуры в указанном диапазоне ток, протекающий через пленку, возрос примерно на порядок величины. Рассчитанная энергия активации проводимости  $E_a$ , составила  $\sim 0,2$  эВ.

В условиях тока, ограниченного ОЗ, (ТООЗ) ВАХ могут быть линейаризованы в двойных логарифмических координатах, поскольку в этом случае  $j \sim U^n$ , где  $n$  — показатель суперлинейности, определяемый конкретным режимом ТООЗ. Анализ ВАХ, изображенных в двойных логарифмических координатах, показывает, что на линейаризованных ВАХ наблюдаются несколько линейных участков с различными углами наклона прямых. При напряжении на образцах менее 0,1 В коэффициенты наклона прямых  $n$  близки к единице, что указывает на омический характер ВАХ. По мере увеличения напряжения на образце наклоны прямолинейных участков возрастают, достигая максимального значения 3-8 при напряжении 0,3-4 В (в зависимости от типа проводимости кремниевой подложки и полярности InGa электрода), а затем начинают снижаться. Такая форма зависимости  $n(\lg U)$

реализуется при гауссовом распределении ловушек по энергии [1]. Напряжение, при котором наблюдается максимальное значение  $n$ , соответствует напряжению предельного заполнения ловушек ( $U_{TFL}$ ). Величина  $U_{TFL}$  определяется как

$$U_{TFL} = \frac{eL^2N_t}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $N_t$  — полная концентрация ловушек,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость фуллерита,  $\varepsilon=8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м. В сильном электрическом поле из-за аномально сильного возрастания емкости в низкочастотной области спектра было принято  $\varepsilon = 600$ . Определив значения  $U_{TFL}$ , можно оценить  $N_t$ , которая составила  $10^{23}$ - $10^{24}$  м<sup>-3</sup>. При приближении напряжения на образце к напряжению насыщения, равному  $\frac{1}{2}U_{TFL}$ , согласно [3], принималось  $E_t = E_a$ . Величина  $E_t$  составила  $\sim 0,2$  эВ.

Предполагается, что основные типы ловушечных состояний связаны с молекулами  $C_{60}O$  и/или  $C_{120}O$ . Такие молекулы с химически связанным атомом кислорода, находясь в узлах кристаллической решетки, имеют отличную от  $C_{60}$  энергетическую структуру, вследствие чего в области запрещенных энергий возникают локальные энергетические уровни (ловушечные состояния) [5].

В разделе 3.2 рассматриваются диэлектрические характеристики исследуемых структур в отсутствие внешнего электрического поля. Установлено, что в области низких частот (менее 1 кГц) наблюдается возрастание емкости образца. Так, на частоте  $f = 30$  Гц, его емкость достигает значения  $\sim 1200$  пФ, тогда как на высокой частоте она снижается до  $\sim 8$  пФ. Температура не оказывает видимого влияния на значения и форму кривой зависимости  $C(f)$ . Представленные результаты измерений частотных зависимостей емкости и рассчитанные на их основе зависимости  $\varepsilon(f)$  и фактора диэлектрических потерь  $\varepsilon''(f)$  согласуются с известными из литературы данными [2,4]. Это дает основание утверждать, что используемые при измерениях диэлектрических параметров образцов структур Si/ $C_{60}$ /InGa оборудование и методика обработки данных позволяют сделать правильные выводы и могут быть использованы в дальнейшем при измерениях диэлектрических парамет-

ров в условиях воздействия на пленки фуллерита сильного постоянного электрического поля.

В разделе 3.3 рассматривается влияние сильного электрического поля на диэлектрические характеристики пленок  $C_{60}$ . Было установлено, что наиболее явно воздействие электрического поля на диэлектрические характеристики пленки наблюдается в структуре  $Si(p)/C_{60}/InGa$  при отрицательной полярности  $InGa$  электрода (рисунок 2). Поэтому в дальнейшем обсуждались экспериментальные результаты, полученные только при такой полярности  $InGa$  электрода.

Сопоставляя данную зависимость с ВАХ структуры  $Si(p)/C_{60}/InGa$  в постоянном электрическом поле (рисунок 1, а), можно отметить, что аномально сильное возрастание емкости наблюдались при той же полярности  $InGa$  электрода, при который через образец протекал наибольший постоянный ток, т. е. аномально сильное возрастание емкости стало возможным только при высокой плотности тока инжекции.

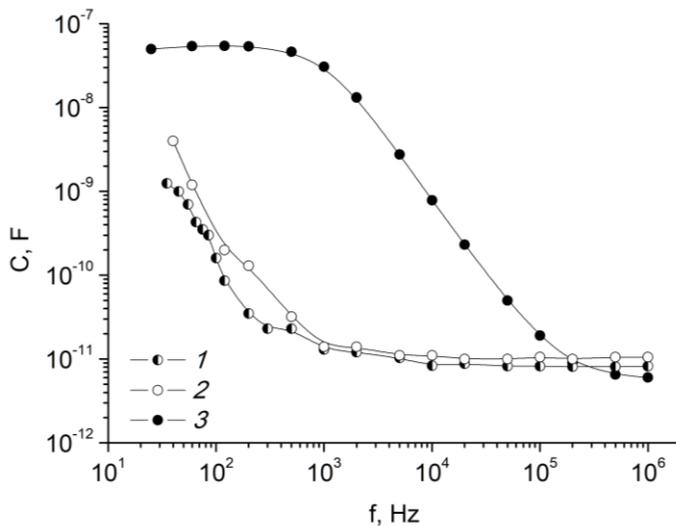


Рисунок 2 – График зависимости емкости от частоты для образца  $Si(p)/C_{60}/InGa$  при  $T = 293$  К в отсутствие внешнего электрического поля (1) и при разной полярности электрического смещения  $InGa$  электрода ( $U_{см} = 2$  В): 2 – при положительной полярности, 3 – при отрицательной полярности

Экспериментальное изучение зависимостей  $C(f)$  и  $tg\delta(f)$  структуры  $Si(p)/C_{60}/InGa$  при различных значениях  $U_{см}$ , т. е. при различной напряженности электрического поля, выявило следующие эффекты его воздействия на диэлектрические характеристики пленки фуллерита:

- В низкочастотной области  $C(f)$  формируется горизонтальное "плато", на котором емкость образца  $C$  характеризуется аномально высоким значением (в  $10^{-$

100 превосходящим значение  $C$  в отсутствие электрического поля). Чем больше  $U_{см}$ , тем при более высокой частоте начинает формироваться плато.

- Значения  $C$  на плато возрастают по мере увеличения  $U_{см}$ , достигая максимального значения при некоторой величине  $U_{см.опт}$ , а затем начинают уменьшаться. Этот эффект наблюдался как при 293 К, так и при 333 К. Нагрев образца приводит к уширению регистрируемого пика.

- На зависимости  $\text{tg}\delta(f)$  возникает пик. Его значение в максимуме при увеличении  $U_{см}$  возрастает, а местоположение смещается в высокочастотную область.

- Зависимость  $\text{tg}\delta(U_{см})$  характеризуется наличием пика, максимум которого расположен при  $U_{см} < U_{см.опт}$ . При  $U_{см} \geq U_{см.опт}$  значения  $\text{tg}\delta$  вновь начинают возрастать.

Отмеченные выше эффекты находят свое объяснение в предположении следующей модели физических процессов воздействия электрического поля на диэлектрические характеристики структуры Si(p)/C<sub>60</sub>/InGa.

В сильном постоянном электрическом поле наряду с поляризацией, связанной с накоплением в приповерхностных областях кристаллитов полярных молекулярных групп C<sub>60</sub>/O<sub>2</sub>, возникает дополнительный фактор, приводящий к возрастанию межслойной поляризации, а именно захват инжектированных электронов на ловушечные состояния в приповерхностном слое кристаллитов, что приводит к формированию структуры, состоящей из высокоомных прослоек (поверхностный слой кристаллитов) с высокопроводящими зернами (объем кристаллита). В этом случае низкочастотную диэлектрическую проницаемость окисленного приповерхностного слоя кристаллита (прослойки)  $\varepsilon_1$  можно рассчитать с помощью соотношения

$$\varepsilon' = \varepsilon_1 (D + d)/d, \quad (2)$$

где  $\varepsilon'$  – диэлектрическая проницаемость пленки C<sub>60</sub>, определяемая экспериментально;  $d$  – толщина окисленного приповерхностного слоя кристаллита (прослойки),  $D$  – характерный линейный размер кристаллита. При  $D \approx 200$  нм и  $d \approx 10$  нм значение  $\varepsilon'$  должно возрасти более чем на порядок величины.

Отметим, что аномальное возрастание емкости является следствием накопления ОЗ в приповерхностной области кристаллитов. Оно оказывается возможным лишь при протекании сквозь поликристаллическую пленку фуллерита значительного инжекционного тока, обеспечивающего высокую концентрацию свободных электронов и электронов, захваченных на ловушки. В сильном электрическом поле становится возможным опустошение ловушек, вследствие чего происходит уменьшение плотности ОЗ и снижается емкость образца.

Модель межслойной поляризации (модель Вагнера-Купса [6]) предполагает, что звено зерно-прослойка выполняет роль макрорелаксатора с одним временем релаксации, поэтому исследуемый материал можно рассматривать как однородный диэлектрик с одним временем релаксации, равным

$$\tau = \frac{\varepsilon_0(d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1)}{d_1\sigma_2 + d_2\sigma_1}, \quad (3)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  — линейные размеры прослойки и зерна ( $d_2 \gg d_1$ ),  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость, а  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — проводимость прослойки и зерна.

Для описания диэлектрического спектра такого диэлектрика можно использовать соответствующие уравнения Дебая, согласно которым местоположение максимума  $\operatorname{tg}\delta$  по шкале частот  $\omega_{max}$  определяется из условия  $\omega_{max}\tau = \sqrt{\varepsilon_c/\varepsilon_\infty}$ , где  $\omega = 2\pi f$ ,  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_\infty$  — измеряемая экспериментально диэлектрическая проницаемость образца на постоянном напряжении и на высокой частоте.

Для объяснения смещения максимума  $\operatorname{tg}\delta$  в высокочастотную область при возрастании  $U_{cm}$  мы предполагаем существование (в рассматриваемом случае) зависимости  $\tau$  от напряженности постоянного электрического поля. В качестве физической причины, определяющей данную зависимость, рассматривается увеличение как проводимости зерна микрокристаллита  $\sigma_2$ , так и диэлектрической проницаемости прослойки  $\varepsilon_1$  при возрастании  $U_{cm}$ . Согласно соотношению (3) возрастание этих параметров разнонаправлено действует на  $\tau$ , поэтому на зависимости  $\tau(U_{cm})$  возможно возникновение максимума. Этот вывод подтверждается экспериментально (см. рисунок 3, а).

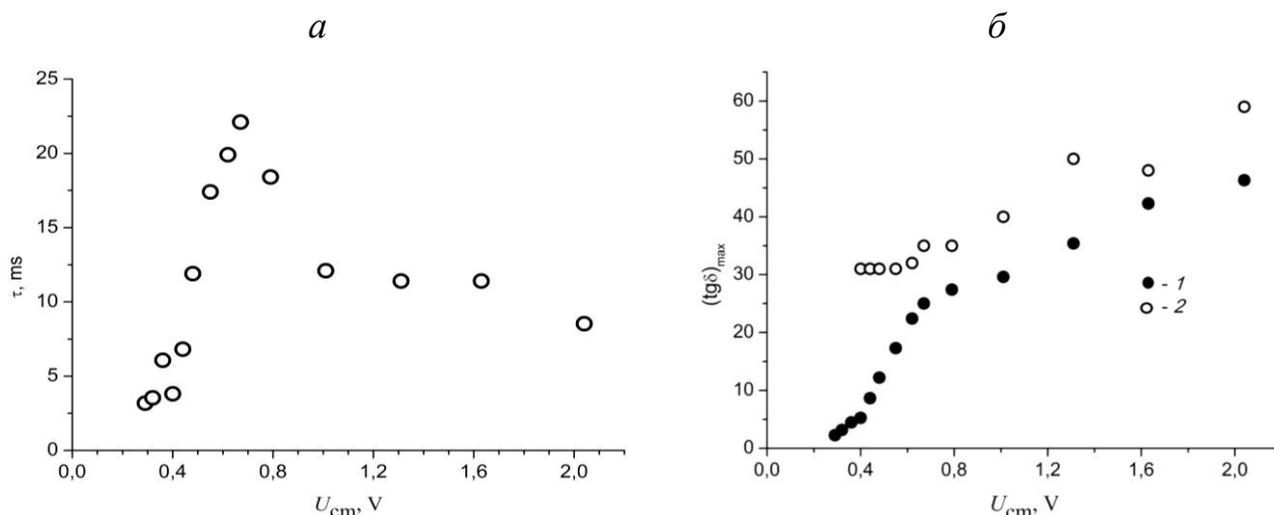


Рисунок 3 – Графики зависимостей (а) времени релаксации от напряжения смещения, (б) максимума тангенса угла диэлектрических потерь от напряжения смещения, 1 — расчетные значения, 2 — данные измерений

Значение  $\text{tg}\delta$  в максимуме  $(\text{tg}\delta)_{\text{max}}$  можно определить из соотношения

$$(\text{tg}\delta)_{\text{max}} = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{2\sqrt{\varepsilon_c \varepsilon_\infty}}. \quad (4)$$

Поскольку величина  $\varepsilon_c$  зависит от  $U_{см}$ , что видно из зависимостей  $C(f)$ , из соотношения (4) следует, что  $(\text{tg}\delta)_{\text{max}}$  должно возрастать при увеличении  $U_{см}$ . Этот вывод также подтверждается экспериментально (см. рисунок 3, б). Расхождение расчета с экспериментом, наблюдаемое в низковольтной области, как можно полагать, может быть связано с уменьшением тока инжекции и уменьшением концентрации электронов, захваченных на ловушки.

Была выполнена оценка концентрации электронов, захваченных на ловушки в приповерхностных областях кристаллитов и обеспечивающих аномально сильное возрастание емкости образцов в низкочастотной области диэлектрического спектра в электрическом поле. Для этого была использована модель диэлектрика с моноэнергетическими ловушками, согласно которой при стационарном распределении полей и зарядов в диэлектрике

$$n_t = N_t \left( 1 + \frac{P_t}{v_T \sigma_{tr} n_0} \right)^{-1}, \quad (5)$$

где  $n_t$  — концентрация электронов, захваченных на ловушки,  $n_0$  — концентрация свободных электронов проводимости,  $v_T$  — тепловая скорость движения электрона ( $v_T \approx 10^5$  м/с),  $\sigma_{tr}$  — сечение захвата электрона ловушкой ( $\sigma_{tr} \approx 10^{-19}$  м<sup>2</sup>),  $P_t$  — частота освобождения электрона из ловушек, равная  $P_t = (\tau_0)^{-1} \exp(-E_t/k_B T)$ , где  $\tau_0 = 10^{-12}$  с.

Важно иметь в виду, что для проведения каких-либо численных оценок на основании данных о ВАХ и зависимостях  $C(f)$  исследуемой структуры, измерения этих характеристик должны быть произведены в одной и той же точке образца при неизменном значении площади пятна контакта InGa электрода с пленкой фуллерита. Такие измерения были выполнены на образце структуры типа Si(p)/C<sub>60</sub>/InGa с толщиной пленок C<sub>60</sub>, равной 300 нм, и диаметре контакта InGa электрода с пленкой, равном ~ 0,4 мм. При  $U_{см} = 4$  В емкость образца равнялась 20 нФ. На основании ВАХ было определено  $n_0 \approx 2 \cdot 10^{22}$  м<sup>-3</sup>. Для  $N_t = 10^{24}$  м<sup>-3</sup> и  $E_t = 0,2$  эВ по формуле (5) было рассчитано  $n_t \approx 3 \cdot 10^{23}$  м<sup>-3</sup>. Заряд  $Q$ , который накапливается в образце и определяет возрастание емкости вычислялся из соотношения  $Q = e(n_t + n_0)SL = CU_{см}$ . Для указанных значений  $n_0$  и  $n_t$  формула дает значение емкости  $C \approx 3$  нФ. Полученный результат по порядку величины близок к экспериментально измеренному значению  $C$ , что можно рассматривать как свидетельство правомерности используемой модели.

## Заключение

1. Выполнено комплексное исследование электрофизических свойств поликристаллических пленок фуллерита C<sub>60</sub>, нанесенных на кремневые подложки. Получены ВАХ данных пленок в электрических полях напряженностью до 40 МВ/м. В электрическом поле напряженностью выше 0,4 МВ/м реализуется нелинейный характер ВАХ. Установлено влияние на такие ВАХ полярности электрода и типа проводимости подложки. Это дает основание утверждать, что в сильных электри-

ческих полях накопление объемного заряда связано с процессами электронной инжекции.

2. В частотном диапазоне 20 Гц-1 МГц при температурах 288-333 К измерены диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери пленок фуллерита  $C_{60}$ , как при воздействии на них внешнего постоянного электрического поля, так и в его отсутствие. Установлено смещение по шкале частот максимума диэлектрических потерь в исследуемых образцах при воздействии на них постоянного электрического поля и аномально сильное возрастание их емкости в низкочастотной области.

3. Показано, что для описания зависимостей  $\text{tg}\delta(f)$  и  $C(f)$  как при воздействии на пленку  $C_{60}$  постоянного электрического поля, так в его отсутствие может быть использовано представление о межслойной поляризации (модель Вагнера-Купса). В качестве слоев с различающимися проводимостью и диэлектрической проницаемостью выступают насыщенные кислородом приповерхностные слои и внутренние объемы образующих пленку микрокристаллитов (структура типа зерно-прослойка), причем в условиях воздействия на образцы пленки внешнего электрического поля следует учитывать зависимость времени релаксации макрорелаксаторов (кристаллитов) от его напряженности.

### Список цитируемой литературы

1. Nešpůrek S. Space-charge limited currents in insulators with the Gaussian distribution of traps / S. Nešpůrek, P. Smejtek // Czechoslovak Journal of Physics B. – 1972. – Vol. 22. – №. 2. – P. 160-175.

2. Mondal P. Dielectric relaxation, ac and dc conductivities in the fullerenes  $C_{60}$  and  $C_{70}$  / P. Mondal, P. Lunkenheimer, A. Loidl // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. – 1995. – Vol. 99. – №. 1. – P. 527-533.

3. Головин Ю. И. Локальные центры захвата носителей заряда в монокристаллах  $C_{60}$  / Ю. И. Головин, Д. В. Лопатин, Р. К. Николаев, А. А. Самодуров, Р. А. Столяров // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – №. 9. – С. 1723-1726.

4. Pevzner B. Role of molecular oxygen and other impurities in the electrical transport and dielectric properties of  $C_{60}$  films / B. Pevzner, A. F. Hebard, M. S. Dresselhaus // Physical Review B. – 1997. – Vol. 55. – №. 24. – P. 16439.

5. Kvyatkovskii O. E. Oxygen effect on magnetic properties of fullerenes / O. E. Kvyatkovskii, I. B. Zakharova // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2008. – Vol. 16. – №. 5-6. – P. 574-578.

6. Koops C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies / C. G. Koops // Physical review. – 1951. – Vol. 83. – №. 1. – P. 121.

### Содержание диссертации опубликовано в работах

1. **Долженко Д. И.** Эффект электроформовки в поликристаллических пленках фуллерена  $C_{60}$  / И. Б. Захарова, Д. И. Долженко, В. Ф. Бородзюля, Н. Т. Сударь // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45. – №. 4. – С. 21-23.

2. **Долженко Д. И.** Влияние тока, ограниченного объемным зарядом, на диэлектрические свойства поликристаллических пленок фуллерита  $C_{60}$  / Д. И. Долженко, В. Ф. Бородзюля, И. Б. Захарова, Н. Т. Сударь // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – №. 1. – С. 58-63.

3. **Долженко Д. И.** Анализ причин аномального повышения емкости пленок фуллерита  $C_{60}$  на низких частотах / Д. И. Долженко, И. Б. Захарова, Н. Т. Сударь // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2021. – Т. 14. – №. 2. – С. 28-37.

4. **Долженко Д. И.** Инжекционные токи в поликристаллических пленках  $C_{60}$  / Д. И. Долженко, И. Б. Захарова, Н. Т. Сударь // Наука настоящего и будущего. – 2019. – Т. 3. – С. 59-62.

5. **Dolzhenko D. I.** Injection Currents in Si- $C_{60}$ -InGa Eutectic Sandwich Structures / D. I. Dolzhenko, I. B. Zakharova, N. T. Sudar // 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – IEEE, 2019. – P. 194-196.

6. **Dolzhenko D. I.** Electroforming and resistive reversible switching effect in polycrystalline fullerene  $C_{60}$  films / D. I. Dolzhenko, I. B. Zakharova, V. F. Borodzulya, N. T. Sudar // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Vol. 1199. – №. 1. – P. 012023.

7. **Долженко Д. И.** Инжекционные токи в структурах ИТО- $C_{60}$ -InGa / С. Е. Семенов, Д. И. Долженко, И. Б. Захарова, Н. Т. Сударь // Неделя науки ИФНиТ. – 2020. – С. 153-156.

8. **Dolzhenko D. I.** Influence of External Electric Field on Dielectric Properties of Si- $C_{60}$ -InGa Structures in the Wagner-Koops Model / D. I. Dolzhenko, N. T. Sudar // 2022 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – IEEE, 2022. – P. 231-233.