

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Долженко Дмитрий Игоревич

ФИО аспиранта

ВЛИЯНИЕ ТОКА ИНЖЕКЦИИ И ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА НА
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА C₆₀

наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

01.04.10 Физика полупроводников

отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

03.06.01 04 Физическая электроника

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень Исследователь. Преподаватель-исследователь

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., доцент, профессор,
Сударь Николай Гобисович

*ученая степень, ученое звание, должность, ФИО
полностью*

Санкт-Петербург, 2022

Научный доклад выполнен в Высшей школе электроники и микросистемной техники Института электроники и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: д. ф.-м. н., доцент, профессор Высшей школы электроники и микросистемной техники,
Сударь Николай Тобисович

*ученая степень, ученое звание, должность, ФИО
полностью*

Рецензент: к. ф.-м. н., ст. преподаватель Высшей школы физики и технологий материалов, зав. учебной лабораторией прикладной химии Института машиностроения, материалов и транспорта СПбПУ, Клинков Виктор Артемович

ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Актуальность работы	4
Цель и задачи исследования.....	5
Научная новизна	6
Теоретическая значимость работы	6
Практическая значимость работы.....	7
Апробация работы.....	7
Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации).....	8
Основные положения, выносимые на защиту	9
1. Объекты и методы исследования.....	10
1.1. Объекты исследования	10
1.2. Измерительный стенд	11
1.2.1. Измерительная ячейка	11
1.2.2. Измерение вольт-амперных характеристик	12
1.2.3. Измерение емкости и диэлектрических потерь	14
2. Результаты и их обсуждение.....	14
2.1. Вольт-амперные характеристики пленок фуллерида C_{60}	14
2.1.1. Оценка влияния инжекции на ВАХ.....	14
2.1.2. Влияние температуры на ВАХ пленок C_{60}	16
2.1.3. Влияние ТООЗ на ВАХ.....	17
2.2. Диэлектрические свойства поликристаллической пленки фуллерита C_{60}	21
2.2.1. Влияние частоты и температуры на диэлектрические характеристики....	21
2.2.2. Оценка электродной поляризации как причины аномально высокого возрастания емкости в низкочастотной области.....	22
2.2.3. Оценка межслойной поляризации как причины аномально высокого возрастания емкости в низкочастотной области.....	23
2.3. Влияние напряжения на диэлектрические характеристики.....	26
2.3.1. Влияние напряжения на частотные зависимости структуры $Si(p)-C_{60}-InGa$	26
2.3.2. Влияние температуры и полярности электрода на зависимости $C(U)$ и $tg\delta(U)$ структуры $Si(p)-C_{60}-InGa$	28
2.3.3. Влияние ТООЗ на диэлектрические свойства	30
Заключение.....	31
Список литературы.....	32

Актуальность работы

Использование органических материалов в микро- и наноэлектронике рассматривается не только как перспективное направление совершенствования технологии изготовления современных электронных приборов, но и открывает возможность создания электронных устройств, обладающих уникальными и ранее не достижимыми свойствами [1].

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 п-типа. Интерес к его изучению обусловлен потенциальными возможностями использования данного материала для решения многих практических задач электроники.

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 [2-6].

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 негативно сказываться на свойствах используемых материалах. 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 [7,8].

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} .

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы являлось изучение 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 аналитический обзор литературы по тематике работы.
2. Конструирование и монтаж измерительного стенда для определения электрических и диэлектрических характеристик пленок фуллерита C_{60} субмикронной толщины в воздухе в широком диапазоне частот и температур при воздействии на пленки постоянного электрического поля различной напряженности.
3. Получение исследуемых образцов пленок C_{60} на подложках из кремния с различным типом проводимости методом термического испарения в вакууме.
4. Проведение измерений, обработка и анализ полученных результатов.
5. Разработка физической модели, объясняющей особенности изменения электрических и диэлектрических характеристик исследуемых структур в условиях воздействия на них постоянного электрического поля 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 током, ограниченным пространственным зарядом.

Впервые обнаружено, что при воздействии на структуры типа InGa- C_{60} -Si сильного электрического поля на частотах менее 10^3 Гц происходит аномально высокое 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 высокое 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 InGa- C_{60} -Si использовать модифицированную модель Вагнера–Купса, в которой

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

Практическая значимость работы

Учет эффекта электроформовки образцов пленок становится крайне важным при практическом использовании данного материала в электронике, поскольку позволяет получать образцы пленок со стабильными электрофизическими характеристиками.

Эффект аномального возрастания емкости может быть применен для создания варисторов нового типа на основе тонких фуллеритовых пленок.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях: XX Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто– и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2018); Международные конференции "EEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech" в 2018 и 2019 годах, Всероссийской конференции "НЕДЕЛЯ НАУКИ ИФНиТ", Санкт-Петербург, 2020; Научно-практической конференции «Наука настоящего и будущего», Россия, Санкт-Петербург, 2020.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. Долженко Д. И., Захарова И. Б., Сударь Н. Т. Анализ причин аномального повышения емкости пленок фуллерита C_{60} на низких частотах //Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2021. – Т. 14. – №. 2. – С. 28-37.
2. Долженко Д. И. и др. Влияние тока, ограниченного объемным зарядом, на диэлектрические свойства поликристаллических пленок фуллерита C_{60} //Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – №. 1. – С. 58-63.
3. Захарова, И. Б., Долженко, Д. И., Бородзюля, В. Ф., Сударь, Н. Т. Эффект электроформовки в поликристаллических пленках фуллерена C_{60} //Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45. – №. 4.

Публикации в других изданиях

1. Семенов, С. Е., Долженко, Д. И., Захарова, И. Б., Сударь, Н. Т. Инжекционные токи в структурах ИТО- C_{60} -InGa //НЕДЕЛЯ НАУКИ ИФНиТ. – 2020. – С. 153-156.
2. Dolzhenko D. I. et al. Electroforming and resistive reversible switching effect in polycrystalline fullerene C_{60} films //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1199. – №. 1. – С. 012023.
3. Dolzhenko D. I., Zakharova I. B., Sudar N. T. Injection Currents in Si- C_{60} -InGa Eutectic Sandwich Structures //2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – IEEE, 2019. – С. 194-196.
4. Долженко Д. И., Захарова И. Б., Сударь Н. Т. Инжекционные токи в поликристаллических пленках C_{60} //Наука настоящего и будущего. – 2019. – Т. 3. – С. 59-62.

Аспирант _____ Долженко Дмитрий Игоревич

Основные положения, выносимые на защиту

1) Экспериментальное доказательство существования эффекта электроформовки в поликристаллических пленках C_{60} субмикронной толщины, при котором воздействие на пленку постоянного электрического поля напряженностью более 10 МВ/м в течение 10^2 - 10^3 с приводит к возрастанию ее проводимости на 1-2 порядка величины, стабилизации регистрируемого тока и воспроизводимости вольт-амперной характеристики данной пленки при последующих измерениях.

2) Установлено, что переход от омической проводимости к режиму тока ограниченного объемным зарядом наблюдается в исследуемых пленках при напряженности поля выше 0,4 МВ/м. Влияние полярности электродов и типа проводимости подложки, на которую наносились пленки, свидетельствует об определяющем вкладе электронной инжекции в процессы накопления объемного заряда в пленке фуллерита C_{60} . Концентрация электронных ловушечных состояний оценивается в $\sim 10^{21}$ м⁻³, а их глубина $\sim 0,2$ эВ.

3) Значительное возрастание емкости исследуемой структуры на частотах менее 1000 Гц обусловлено образованием во внешних слоях кристаллитов фуллерита C_{60} полярных молекулярных групп C_{60}/O_2 , возникающих за счет интеркаляции в них кислорода при этом доля заряда, перешедшего с донора (интеркалированный кислород O_2) на акцептор (молекула фуллерита) оценивается в 22%, а дипольный момент данной молекулярной группы в 4-5 Д.

4) При воздействии на поликристаллические пленки фуллерита C_{60} постоянного электрического поля напряженностью более 40 МВ/м в низкочастотной области обнаружено аномально высокое возрастание диэлектрической проницаемости пленки, величина которой зависит от напряженности электрического поля.

5) Причиной аномально высокого возрастания диэлектрической проницаемости исследуемых пленок в сильных электрических полях является межслойная поляризация. В качестве слоев, различающихся проводимостью и диэлектрической проницаемостью, выступают приповерхностные слои и внутренние объемы образующих пленку кристаллитов.

1. Объекты и методы исследования

1.1. Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являлись поликристаллические пленки фуллерита C_{60} . Они были изготовлены с помощью метода термического испарения в вакууме микрокристаллического порошка фуллерена C_{60} с степенью очистки 99,98%. Испарение производилось при температурах 500-600°C, полученные пленки осаждались на полированные подложки КДБ-10 (100). Диаметр получаемых пластин составлял 49 мм с толщиной 0,39 мм.

Оценка толщины пленки фуллерита C_{60} производилась двумя методами. Сперва, она приблизительно оценивалась с помощью метода Ньютона [9]. Затем, толщина определялась более точно с помощью интерферометра МИИ-4. Результат проведения измерений толщины поликристаллических пленок, используемых для измерений, давал значение 200-300 нм.

Исследование структуры C_{60} производилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6390 с разрешающей способностью 3 нм. Оценка состава пленки производилась с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford INCA Energy с чувствительностью 0,1 масс. %.

Установлено, что пленки имеют поликристаллическую структуру с размером кристаллитов 100-200 нм, которые имеют хаотичное расположение на Si подложке.

С помощью спектрального микроанализа исследуемых пленок C_{60} , были получены следующие средние значения в весовых %: C – 68,80; O – 0,48%; Si – 30,73%.

Содержание кремния в спектре фуллеритовой пленки, обусловлено большой глубиной торможения электронов. Таким образом, реальное процентное содержание кислорода может быть в 2 раза выше. Такое содержание кислорода, дает оценку в 1 атом кислорода на 2-6 молекул C_{60} . В зависимости от присутствия кислорода в адсорбированной молекулярной форме. Так как концентрация молекул C_{60} в кристалле фуллерита $1,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, то концентрация атомов кислорода, может иметь значение порядка $5-7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

1.2. Измерительный стенд

Для проведения измерений был сконструирован измерительный стенд, позволяющий измерять ВАХ образцов в постоянном электрическом поле в диапазоне напряжений от 0 до 40 В. Регистрируемый ток мог изменяться в диапазоне от 10^{-12} до 10^{-2} А. Стенд позволял измерять значения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц. Значение температуры при проведении измерений могло варьироваться от 15 до 70 °С.

1.2.1. Измерительная ячейка

Так как исследуемые пленки фуллерита C_{60} являются довольно хрупкими и могут получить повреждения при проведении измерений, была разработана измерительная ячейка (ИЯ), которая позволяла измерять как электропроводность образцов, так и диэлектрические характеристики. Такая ИЯ должна была удовлетворять ряду требований, особенно выделить из которых можно:

- Электроды должны обеспечивать надежный контакт с поверхностью C_{60} и не повреждать ее механически.

- Токи утечки должны быть не более 10^{-12} А, паразитная емкость до 3 пкФ.

Для удовлетворения данным требованиям, верхний электрод-зонд в виде иглы был изготовлен из InGa эвтектики: 78% — Ga и 22% — In.

Так как InGa эвтектика имеет температуру плавления 12-16 °С [10,11], это позволяло за счет сил поверхностного натяжения и гравитационных сил не только обеспечивать надежный контакт с поверхностью, но и производить многократные перестановки зонда без риска повреждения пленки C_{60} [12].

Изменение площади пятна контакта зонда с поверхностью осуществлялось посредством изменения давления на зонд. Так как зависимость изменения обратной емкости от толщины пленки линейна для сэндвич-структур [13], поэтому определение площади происходило с помощью емкостного метода. По формуле плоского конденсатора $S = Cd/\varepsilon_{\infty}\varepsilon_0$, где C — емкость образца, измеренная на частоте 1 МГц, ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость поликристаллической пленки фуллерита C_{60} , равная 2,6 [7], d — толщина пленки C_{60} . Таким образом, диаметр пятна контакта мог варьироваться от 0,25 до 1 мм.

Основу ИЯ представлял двухкоординатный измерительный столик с радиатором, наверху которого находился элемент Пелетье размером 40x40 мм. На верхней поверхности термоэлемента с помощью теплопроводящей пасты фиксировалась полированная медная пластина, которая выполняла роль нижнего электрода образца.

1.2.2. Измерение вольт-амперных характеристик

Для измерения ВАХ использовалась установка, блок-схема которой представлена на рис. 1.1. Выходное напряжение ИП Б5-43 составляет от 0,01 до 9,99 В. УНПТ У5-11 позволяет получать усиление сигнала по току от 100 фА до 10 мА. В ходе обработки результатов ВАХ было установлено, что значения тока, протекающего через структуру нестабильны, независимо от направления тока, кривые ВАХ невоспроизводимые, если объект не подвергается электроформовке [14-16]. Процесс электроформовки участка образца, который еще не подвергался измерениям, заключался в подаче на него ступенчато повышаемого напряжения U из InGa зонда. При $U < 0,1$ В величина шага подъема напряжения составляла 0,01 В с временем выдержки 10 секунд. При $0,1 \text{ В} < U < 1 \text{ В}$ шаг подъема напряжения составлял 0,1 В с временем выдержки 30 секунд. При $1 \text{ В} < U$ шаг подъема напряжения составлял 1 В с временем выдержки 120 секунд. Эмпирическим путем было установлено, что данная скорость электроформовки участков является оптимальной. Более быстрый подъем напряжения мог приводить к электрическому разрушению образца.

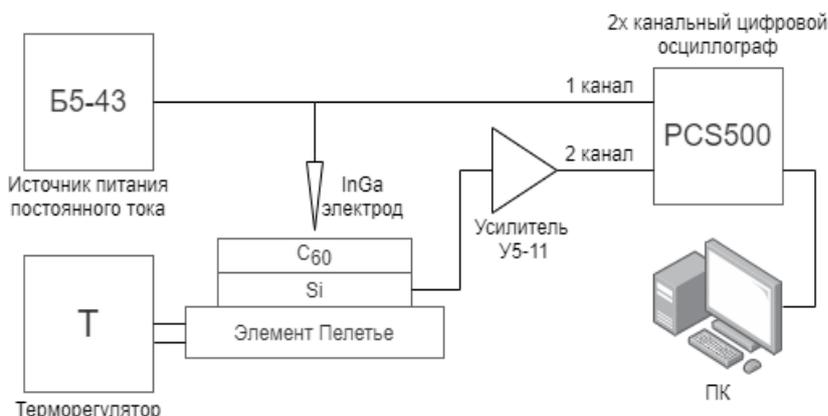


Рис. 1.1. Блок-схема измерений ВАХ. Б5-43 – источник питания (ИП) постоянного тока; PCS500 – двухканальный цифровой осциллограф; У5-11 – усилитель напряжения постоянного тока (УНПТ) электрометрический

Результаты ВАХ InGa/C₆₀/Si(p), толщиной C₆₀ 250 нм, до и после электроформовки представлены на рис. 1.2.

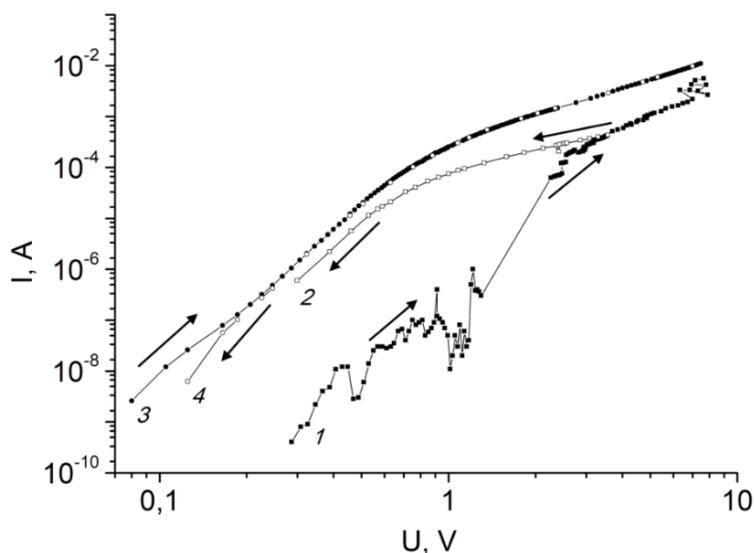


Рис. 1.2. ВАХ пленки C_{60} толщиной 250 нм. 1 — первый подъем напряжения, 2 — при обратном ходе, 3 — при прямом ходе после подъема напряжения до 10 В, 4 — при обратном ходе после подъема напряжения до 20 В

Кривая I соответствует процессу электроформовки выбранного участка структуры. При $U < 3$ В результаты являются крайне нестабильными с высоким разбросом их значений. При $U > 3$ В броски тока прекращаются, далее происходит монотонный рост значений. Как показали многочисленные эксперименты, наблюдение нестабильности вновь при значениях $U \sim 10$ В говорит об окончании процесса электроформовки исследуемой области. Дальнейший подъем напряжения может привести к электрическому пробое образца. По окончании электроформовки напряжение ступенчато понижалось, что соответствует кривой 2. Так как электроформование образца приводит к росту протекающего тока, значения тока при $U < 3$ В на кривых 1 и 2 различны. Последующий рост и снижение напряжения (кривые 3 и 4) демонстрирует высокую стабильность и сходимость результатов.

Важным фактором при измерениях ВАХ является степень освещенности образца. Экспериментально установлено, что белый свет оказывает влияние на измерение значений тока при небольшом напряжении. Так под воздействием светодиодного освещения температурой 4500 К, мощностью 3 Вт на образец световым потоком 250 лм, что соответствует освещенности 1000 лк, в полупроводниковой структуре возникали фототоки до 10 нА. Таким образом, в области низких напряжений наблюдается преобладание фототока над током темновой проводимости. Для исключения фотоэффекта образец при измерениях затемнялся.

1.2.3. Измерение емкости и диэлектрических потерь

При измерениях диэлектрических характеристик блок схема изображенная на рисунке 1.1 была несколько видоизменена. Вместо Б5-43 использовался измеритель иммитанса Е7-20, а осциллограф и усилитель У5-11 не использовались.

Диапазон измерений емкости Е7-20 составляет 0,01 пФ до 1 Ф и тангенса угла диэлектрических потерь от 10^{-4} до 10^4 при частотах от 25 Гц до 1 МГц. Е7-20 при измерениях диэлектрических характеристик обеспечивал возможность подачи постоянного напряжения смещения на образец от 0 до 40 В.

Электроформовка приводит к уменьшению емкости исследуемой структуры, которое наиболее заметно в низкочастотной области, но значения тангенса угла диэлектрических потерь не зависят от электроформования структуры.

Освещение образца не влияет на величину емкости во всем исследованном частотном диапазоне. Значения тангенса угла диэлектрических потерь возрастают в 2,5 раза при $f < 10$ кГц, но в более высокочастотной области влияние света практически не оказывает влияния на значения $\text{tg } \delta$.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Вольт-амперные характеристики пленок фуллерида C_{60}

2.1.1. Оценка влияния инжекции на ВАХ

Первоначальным этапом проведения исследования было измерение и построение ВАХ поликристаллических пленок фуллерита C_{60} . Перед измерениями область структуры предварительно подвергалась электроформовке, а образец затемнялся. На рис. 2.1 представлены ВАХ пленок C_{60} напыленных на кремний р-типа (а) и п-типа (б) выполненные при температуре 295 К и разной полярности InGa электрода.

Видно, что зависимости $I(U)$ являются нелинейными, при этом значения тока зависят от полярности электрода и от типа проводимости подложки. Влияние полярности InGa электрода становится заметным при $U > 0,1$ В. Напряжению 0,1 В соответствует напряженность электрического поля F равная $4 \cdot 10^5$ В/м. Повышение напряжения вплоть до 10 В приводит к росту электрического поля на пару порядков величины до значений $F \approx 4 \cdot 10^7$ В/м.

При отрицательной полярности InGa электрода большие токи регистрируются при использовании подложки из кремния р-типа (рис. 2.1 (а) кривая 2), при положительной полярности зонд-иглы (рис. 2.1 (а) кривая 1) значения тока падают на несколько порядков. В случае с подложкой из кремния n-типа ситуация носит противоположный характер.

Влияние полярности верхнего электрода, а также типа проводимости подложки, на которую наносились пленки фуллерита C₆₀, свидетельствует о большом вкладе процессов инжекции заряда из электрода в формировании кривой ВАХ.

Наличие в ВАХ областей с суперлинейным характером в сильном электрическом поле может быть связано с двумя причинами: 1 – инжекционный ток, обусловленный инжекционной способностью контакта, который зависит как от температуры, так и от напряженности электрического поля на границе раздела двух сред; 2 – возможность объемной проводимости в полимерном материале в условиях ТООЗ.

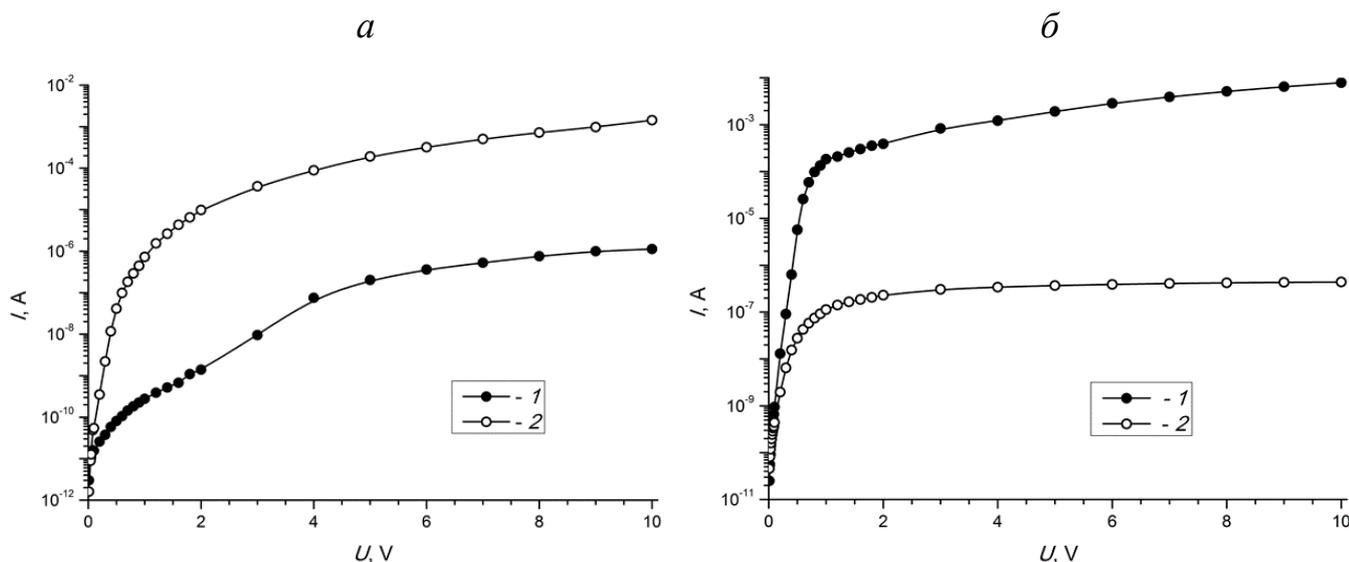


Рис. 2.1. Вольт-амперная характеристика структур Si(p)-C₆₀-InGa (а) и Si(n)-C₆₀-InGa (б).

Кривая 1 – при положительной полярности электрода, кривая 2 – при отрицательной полярности электрода

В условиях, когда доминирующим процессом является инжекция, ВАХ может быть линеаризована либо в координатах $\lg j - \sqrt{F}$ (в случае эмиссии по Шоттки), либо в координатах $\lg(j/F^2) - 1/F$ (в случае полевой инжекции носителей заряда)[17].

В обоих случаях линеаризовать кривые прямыми вида $\ln j = a\sqrt{F} + b$ не удастся. Чтобы отличить режим ТООЗ от тока, контролируемого электродной

эмиссией, анализа характера полевой эмиссии недостаточно. В данном случае, мы имеем дело со смешанными эффектами, поэтому при отсутствии физической модели, невозможно сделать выводов о причинах суперлинейности, кроме некоторых очень специфических случаев [18].

2.1.2. Влияние температуры на ВАХ пленок C₆₀

В органических материалах, изменение температуры оказывает значимое влияние на характер заполнения ловушек, что влияет на ВАХ. Согласно работе [19], в фуллеренах проводимость описывается схемой проводимости разупорядоченных полупроводников, согласно которой, при довольно высокой температуре меняется характер проводимости и наибольший вклад вносят термоактивированные прыжки в хвостах зон. Таким образом, зависимость плотности тока от температуры описывается соотношением

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

где E_a — энергия активации проводимости, J_0 — константа, не зависящая от температуры. Из этого уравнения следует, что в арениусовских координатах $\lg j \sim 1/T$ эта зависимость может быть линеаризована.

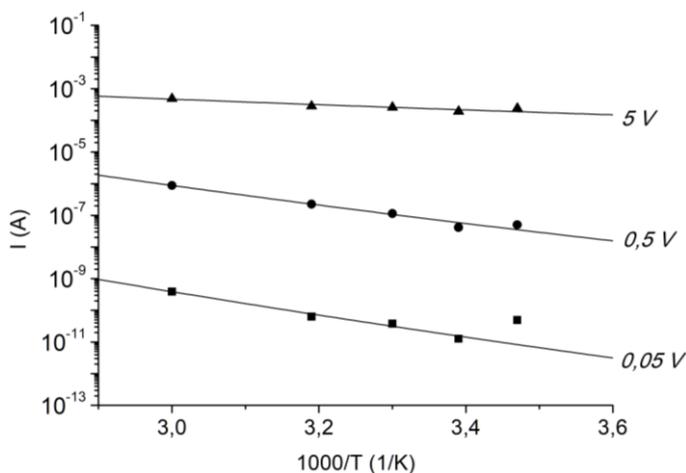


Рис. 2.2. Зависимость логарифма тока от обратной температуры для структуры Si(p)-C₆₀-InGa (а) положительная, (б) отрицательная полярность электрода

На рис. 2.2 представлен пример графика образца Si(p)-C₆₀-InGa в арениусовских координатах при отрицательной полярности электрода. Данные зависимости могут быть хорошо аппроксимированы прямыми, не зависимо от изменяемых условий. На основе данных зависимостей были определены значения энергии активации E_a представленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Значения энергии активации E_a при напряжении 0,05; 0,5; 5 В для структур C_{60} на основе кремния р- типа (КДБ) и п-типа (КЭФ) при различной полярности InGa электрода

Полярность InGa электрода	E_a , эВ, образец на КДБ			E_a , эВ, образец на КЭФ		
	$U = 0,05$ В	$U = 0,5$ В	$U = 5$ В	$U = 0,05$ В	$U = 0,5$ В	$U = 5$ В
Положительная	0,26	0,24	0,34	0,29	0,15	0,15
Отрицательная	0,17	0,23	0,06	0,18	0,12	0,12

При положительной полярности электрода в случае образца на КДБ и отрицательной полярности в случае на КЭФ, при повышении напряженности электрического поля происходит незначительный рост энергии активации. При смене полярности ситуация противоположная. Полученные значения E_a согласуются с величинами энергии активации проводимости в монокристаллах C_{60} при термически активированном типе проводимости [20].

2.1.3. Влияние ТООЗ на ВАХ

В условиях реализации режима ТООЗ, вольт-амперная характеристика, представленная в двойных логарифмических координатах, может быть линейризована в соответствии $j \sim U^n$, где n — показатель суперлинейности, определяемый конкретным режимом ТООЗ. На рис. 2.3 представлены ВАХ при различной полярности электрода и типе проводимости подложки.

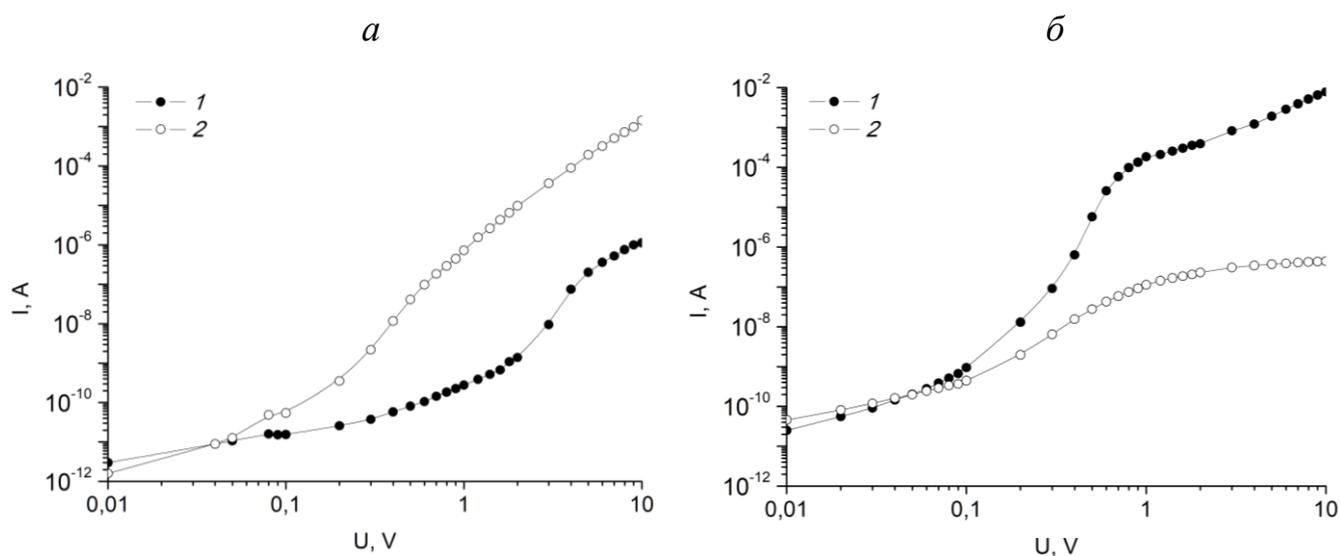


Рис. 2.3. Вольт-амперная характеристика структур $Si(p)-C_{60}-InGa$ (а) и $Si(n)-C_{60}-InGa$ (б) при температуре 295 К. Кривая 1 — положительная, а кривая 2 — отрицательная полярность электрода

При $U < 0,1$ В участок имеет практически линейную зависимость и может быть аппроксимирован прямой вида $\lg I = n \lg U + c$. Таким образом, на данном участке значение угла наклона n равно 0,97-1,57 в зависимости от условий.

Это говорит о том, что на первом участке (при $U < 0,1$ В, $F < 0,4$ МВ/м) ВАХ представляет омическую зависимость. При малой напряженности поля концентрация инжектированных носителей заряда мала, поэтому проводимость определяется преимущественно термодинамически равновесными носителями заряда

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

где μ — подвижность свободных носителей заряда, n_0 — концентрация свободных носителей заряда. Согласно [20] $\mu = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, вследствие чего полученные значения n_0 невелики (см. таблицу 2.2)

Таблица 2.2. Значения концентрации носителей заряда n_0 в омической области для структур C_{60} на основе кремния р-типа (КДБ) и n-типа (КЭФ) при различной полярности электрода

Полярность InGa электрода	КДБ	КЭФ
	$n_0, \text{ м}^{-3}$	$n_0, \text{ м}^{-3}$
Положительная	$1,7 \cdot 10^{17}$	$5,7 \cdot 10^{18}$
Отрицательная	$2,3 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{18}$

На рис. 2.4 представлен пример графика зависимости изменения показателя суперлинейности ВАХ n от приложенного напряжения. На графике можно видеть пик, при котором показатель суперлинейности максимален.

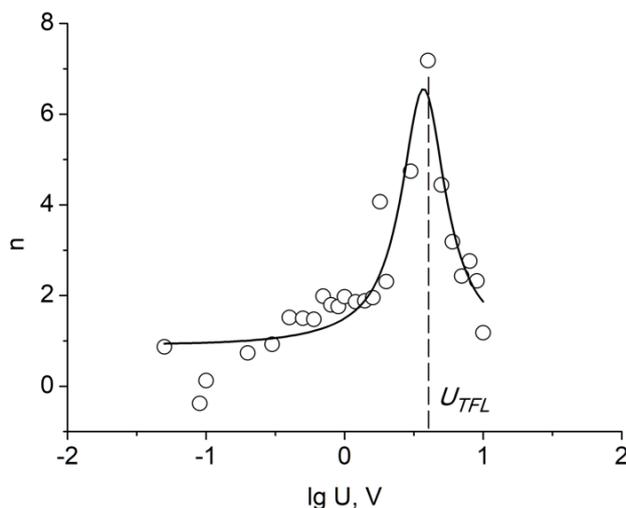


Рис. 2.4. Зависимость угла наклона кривой ВАХ от десятичного логарифма напряжения образца $\text{Si(p)-C}_{60}\text{-InGa}$ при положительной полярности электрода

Такая форма зависимости $n(\lg U)$ реализуется при гауссовом распределении ловушек [21], при этом плотность распределения ловушек по энергиям $g(E)$ определяется следующим выражением

$$g(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma_E} \exp\left[-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma_E^2}\right] \quad (2.3)$$

где N_t — суммарная плотность ловушечных состояний, σ_E — параметр дисперсии гауссового распределения.

Напряжение, при котором значение параметра n максимально, соответствует напряжению предельного заполнения ловушек U_{TFL} , которое можно выразить

$$U_{TFL} = \frac{eL^2 N_t}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

Установив значение U_{TFL} по графикам аналогичному рис. 2.4 и приняв $\varepsilon = 2,6$, можно рассчитать полную концентрацию ловушечных состояний N_t . В таблице 2.3 представлены расчетные данные этих параметров.

Таблица 2.3. Значения напряжения предельного заполнения ловушек U_{TFL} и полной концентрации ловушек N_t для структур C_{60} на основе КДБ и КЭФ при различной полярности

Полярность InGa электрода	КДБ		КЭФ	
	U_{TFL} , В	N_t , m^{-3}	U_{TFL} , В	N_t , m^{-3}
Положительная	4	$9,2 \cdot 10^{21}$	0,5	$1,2 \cdot 10^{21}$
Отрицательная	0,4	$9,2 \cdot 10^{20}$	0,4	$9,2 \cdot 10^{20}$

Согласно [21] в случае гауссового распределения ловушек по энергиям, единого аналитического приближения, которое удовлетворительно аппроксимирует ВАХ — нет. Поэтому целесообразно разделить весь диапазон напряжений на образце на 4 области со своими показателями суперлинейности n , где каждый такой участок описывается своим аналитическим приближением. Для области напряжений, где n имеет наибольшие значения от 3 до 8 и $U < U_{TFL}$, ВАХ может быть аппроксимирована следующим аналитическим уравнением [22]

$$j = \frac{e\mu U (\varepsilon\varepsilon_0 U)^\alpha N_e \exp(-E_t/kT)}{L (eL^2 N_t - \varepsilon\varepsilon_0 U)^\alpha} \quad (2.5)$$

где N_e — плотность состояний на уровне проводимости, N_t — полная концентрация ловушек, $\alpha = \sqrt{(2\pi\sigma_E^2/16k^2T^2) + 1}$, σ_E — дисперсия гауссовского распределения.

Значение энергии активации проводимости E_a стремится к значению глубины ловушек E_t при приближении напряжения внешнего электрического поля к напряжению насыщения равному $\frac{1}{2}U_{TFL}$ [23]. Таким образом, варьируя N_e и σ_E , при условии $E_t = E_a$ (при $U = \frac{1}{2}U_{TFL}$), добивались наилучшего согласия экспериментальных зависимостей $j(U)$ с теоретическими, рассчитанными с помощью ур. 2.7.

На рис. 2.5 представлен пример результата сопоставления экспериментальных результатов и теоретического расчета ВАХ по ур. 2.5, со значениями N_e и σ_E , обеспечивающими наилучшее соответствие. В таблице 2.4 приведены подобранные для аппроксимации значения N_e и σ_E .

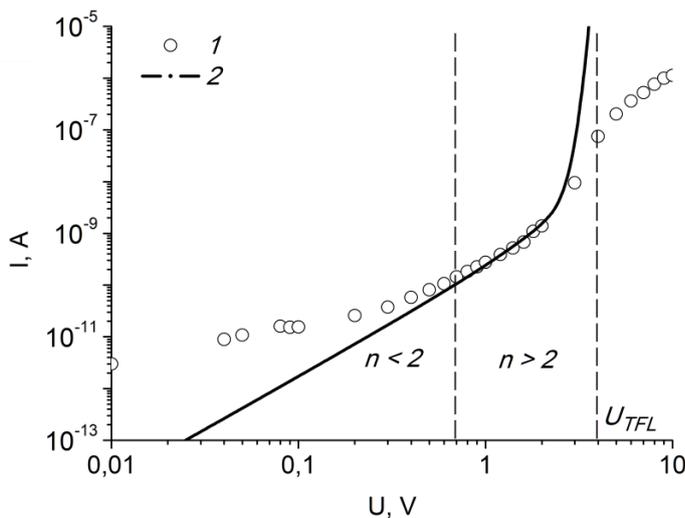


Рис. 2.5. Точки 1 – экспериментальные данные ВАХ, кривая 2 – приближение гауссовского распределения ловушек для образца Si(p)-C₆₀-InGa при положительной полярности электрода

Таблица 2.4. Значения параметров N_e и σ_E , определенные для структур C₆₀ на основе кремния р-типа (КДБ) и n-типа (КЭФ) при различной полярности металлического электрода

Полярность InGa электрода	КДБ		КЭФ	
	N_e, M^{-3}	$\sigma, \text{эВ}$	N_e, M^{-3}	$\sigma, \text{эВ}$
Положительная	$2 \cdot 10^{22}$	0,01	$5 \cdot 10^{23}$	0,07
Отрицательная	$2 \cdot 10^{21}$	0,08	$2 \cdot 10^{21}$	0,01

Таким образом, при захвате электронов на ловушечные состояния в поликристаллических пленках C₆₀ главную роль играют центры захвата с гауссовым распределением по энергии. Эти ловушки расположены на глубине 0,1-0,3 эВ от дна

зоны проводимости в зоне запрещенных энергий. Концентрация ловушек оценена как 10^{21} - 10^{22} м⁻³.

2.2. Диэлектрические свойства поликристаллической пленки фуллерита C₆₀

В разделе приводятся экспериментальные результаты, полученные при изучении диэлектрических характеристик исследуемых пленок фуллерита C₆₀. Несмотря на то, что в литературе имеются сведения о диэлектрических параметрах C₆₀, результаты, полученные в данной работе, являются необходимыми для сопоставления и оценки влияния электрического поля на одних и тех же образцах.

Из литературы известно, что график частотной зависимости емкости фуллерита C₆₀ имеет аномально высокий пик значений в низкочастотной области [8,24]. В разделе особое внимание уделялось изучению и попытке объяснить данную особенность пленок.

Так как образцы Si(p)-C₆₀-InGa при отрицательной полярности электрода обладают наибольшей проводимостью и стабильностью результатов, дальнейшие расчеты будут произведены для данной конфигурации.

2.2.1. Влияние частоты и температуры на диэлектрические характеристики

На рис. 2.6 представлены частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь при различных температурах. В области низких частот, когда $f < 1$ кГц, наблюдается аномальный рост емкости образца. На частотах порядка 30 Гц значения C достигают ~1200 пкФ, тогда как на высоких частотах значения C снижаются до ~8 пкФ. Влияние температуры на значения емкости не установлено.

Видно, что зависимость $\text{tg}\delta(f)$ не монотонна, с ростом частоты значения тангенса угла диэлектрических потерь убывают. В области частот от 100 до 1000 Гц наблюдается максимум, при этом значения достигают величин порядка 1. Авторы работы [8] также наблюдали широкий максимум на зависимостях $\text{tg}\delta(f)$ на частоте ~ 10^3 Гц и связывали его возникновение с интеркаляцией кислорода и образованием дипольных групп.

Расчетные значения ε' убывает с ростом частоты и чем выше частота, тем медленнее происходит убывание. Так на частоте 50 Гц $\varepsilon' \approx 300$, при $f = 100$ Гц $\varepsilon' \approx 30$, а уже при $f = 1$ кГц уже $\varepsilon' \approx 4$.

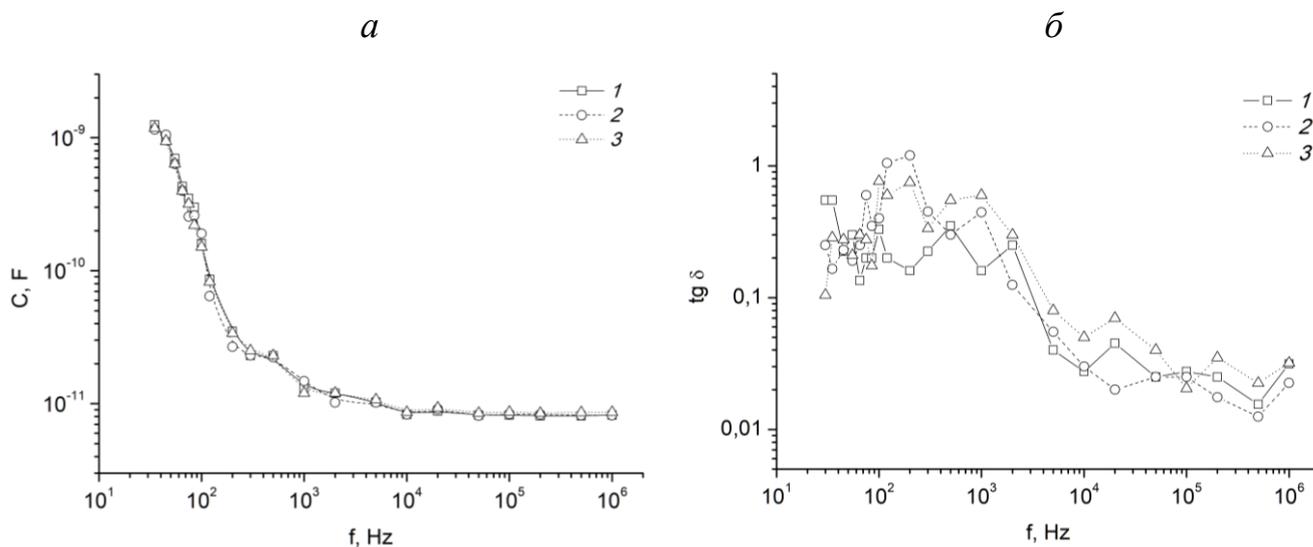


Рис. 2.6. Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от частоты для образца Si(p)-C₆₀-InGa, где номера кривых соответствуют температурам 1 – 293 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К

Значение ε'' также убывает с ростом частоты, но скорость уменьшения параметра не зависит от частотной области. Так при увеличении f с 30 Гц до 1 МГц, значения фактора потерь ε'' ($\varepsilon'' = \varepsilon' \text{tg} \delta$) уменьшаются со значений порядка 10^2 до $5 \cdot 10^{-2}$.

2.2.2. Оценка электродной поляризации как причины аномально высокого возрастания емкости в низкочастотной области

Определим, влияет ли на аномальный рост емкости в низкочастотной (НЧ) области электродная поляризация, характерная для диэлектриков с довольно высокой электропроводностью [25].

При измерениях в НЧ области разность между значениями измеряемой емкостью C и истинной емкостью $C_{\text{ист}}$ (емкость в отсутствии электродной поляризации) можно выразить соотношением [25]

$$C - C_{\text{ист}} \propto \frac{\sigma^2}{f^2} \quad (2.6)$$

где σ — проводимость исследуемой структуры, f — частота.

Так как пленки фуллерита C_{60} обладают фотопроводимостью в видимом спектральном диапазоне, то установить влияние проводимости на значения емкости можно, сравнив зависимости $C(f)$ при освещении образца (увеличив проводимость на несколько порядков величины) и при полном затемнении.

Полученные зависимости получились практически идентичными, хотя должны были бы иметь отличие на 4 порядка, также зависимость вида $C(1/f^2)$, в случае электродной поляризации должна быть линейной, чего установить не удалось. Таким образом, электродную поляризацию можно исключить в качестве причины объяснения аномального роста емкости в НЧ области.

2.2.3. Оценка межслойной поляризации как причины аномально высокого возрастания емкости в низкочастотной области

Важно отметить, что аномальные значения емкости в области низких частот, также наблюдаются в поликристаллических оксидных полупроводниках, которые состоят из высокоомных прослоек с высокопроводящими зернами, что продемонстрировано и объяснено в работе [26]. Согласно данной работе, развиваемая модель "зерно-прослойка" или модель Вагнера-Купса, представляет структуру зерно-прослойка как двухслойный диэлектрик с максвелл-вагнеровской поляризацией. Таким образом, диэлектрическая проницаемость и проводимость не зависят от частоты и напряженности электрического поля [27].

Пленку C_{60} можно рассмотреть, как совокупность набора звеньев, где ее свойства определяются свойствами каждого отдельного звена. Согласно модели, кристаллиты (зерно) и внешняя область (прослойка) рассматриваются как структура с одним временем релаксации τ , которое рассчитывается с помощью уравнений Дебая.

При накоплении молекулярных групп C_{60}/O_2 в прослойках, диэлектрическая проницаемость прослоек становится больше, чем у зерен, а проводимость ниже [28]. Низкочастотную диэлектрическую проницаемость окисленного приповерхностного слоя (прослойки) ϵ_1 можно оценить с помощью уравнения

$$\varepsilon' = \varepsilon_1 \frac{D + d}{d} \quad (2.7)$$

где ε' — экспериментально определяемая диэлектрическая проницаемость пленки C_{60} , d — толщина окисленного приповерхностного слоя кристаллита (толщина прослойки), D — размер кристаллита. Значение d можно оценить лишь приближенно и согласно [28], глубина окисления не превышает 15 нм. Поэтому при характерном размере кристаллита $D = 150$ нм, на частоте 35 Гц при значении d в интервале от 5 до 15 нм ε' составит порядка 10-30.

Так как приграничные области кристаллитов насыщены кислородом сильнее, чем внутренний объем, диэлектрическая проницаемость и проводимость внутреннего объема и поверхностных областей будут различны [28]. Для описания диэлектрической проницаемости такой структуры можно использовать представления о многослойных диэлектрических системах [29].

Оценим величину дипольного момента и концентрацию C_{60}/O_2 групп, при которых возможно такое значение ε' . Для расчета можно воспользоваться уравнением Фрелиха [30], которое связывает диэлектрическую проницаемость системы с дипольным моментом молекулы

$$\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_1 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_1(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{Ngp^2}{9\varepsilon_0 k_B T} \quad (2.8)$$

где N — число полярных молекул C_{60}/O_2 (диполей) в единице объема прослойки, p — их дипольный момент, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, g — параметр, учитывающий локальную упорядоченность молекул, $g = 1 + z\langle \cos\gamma \rangle$. Здесь z — координационное число (для ГЦК решетки $z = 12$), $\langle \cos\gamma \rangle$ — среднее значение косинуса угла между молекулой в точке отсчета и ее ближайшими соседями (при расчетах принималось $\langle \cos\gamma \rangle = 0,7$).

Так как на ГЦК ячейку приходится две молекулы C_{60} , тогда число диполей в единице объема слоя, при условии окисления всех молекул C_{60} в приповерхностном слое, равно

$$N = 2 \frac{V_{ox}}{(a \cdot D)^3} \quad (2.9)$$

где V_{ox} — объем окисленного слоя в одном кристаллите, a — ребро ГКЦ ячейки C_{60} ($a = 1.417$ нм [28]).

Таким образом, расчет дает значение $N \approx 2.5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$. Значение не противоречит известным данным, так как согласно [28] относительное содержание кислорода в окисленных приповерхностных слоях составляет $C : O = 10 : 1$.

Величина дипольного момента p молекулы C_{60}/O_2 согласно работе [8] составляет 0,9 Д. Это значение авторами было рассчитано при условии, что доля заряда ξ переносимого с донора – интеркалированные O_2 на акцептор – C_{60} , составляет 4%. Это число было определено из наилучшего соответствия расчета и эксперимента. Авторы работы [31] считают возможным больший перенос заряда и величину ξ до 49%. Важно отметить, что возможно образование различных форм окисленного фуллерена $C_{60}O_n$ [32]. Различия в химической связи, приводят к различной степени переноса заряда и значению дипольного момента.

Оценим при каких значениях толщину окисленной прослойки d и значениях дипольного момента p может выполняться соотношение 2.8. Левую часть уравнения обозначим как A , а правую часть уравнения как B . На рис. 2.7 представлены зависимости параметра $A(d)$ и $B(d)$, при различном значении дипольного момента молекулы C_{60}/O_2 .

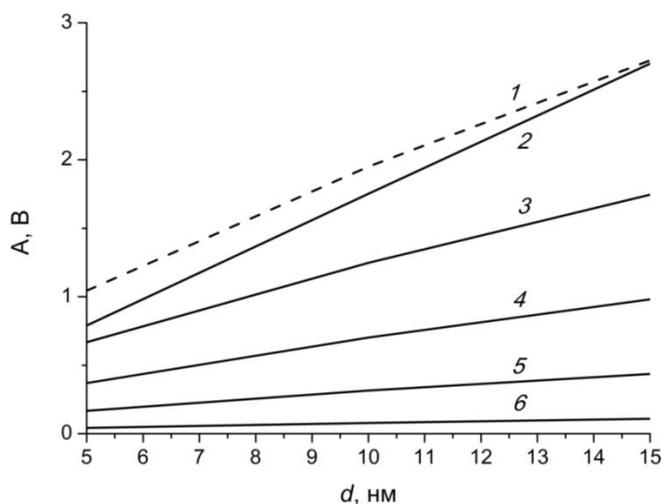


Рис. 2.7. Зависимости величин левой (A) (прямая 1) и правой (B) (прямые 2–6) частей уравнения Фрёлиха (3) от толщины окисленного приповерхностного слоя кристаллита (прослойки) при различных значениях дипольного момента молекулы C_{60}/O_2 , p , Д: 5 (2), 4 (3), 3 (4), 2 (5), 1 (6)

Реализация условия $A = B$ может быть выполнена лишь при толщинах окисленного слоя $d \approx 15$ нм, что согласуется с известными экспериментальными результатами. Но при этом значение дипольного момента молекул C_{60}/O_2 , составляет

4-5 Д, когда относительная доля переносимого заряда электрона δ согласно [8] будет превышать 22%, что не противоречит данным работы [31].

2.3. Влияние напряжения на диэлектрические характеристики

2.3.1. Влияние напряжения на частотные зависимости структуры Si(p)-C₆₀-InGa

Применительно к модели Купса исследуемый материал можно рассматривать как однородный диэлектрик с одним временем релаксации τ . В этом случае звено зерно-прослойка выполняет роль макрорелаксатора, со временем релаксации равным

$$\tau = \frac{\varepsilon_0(d_1\varepsilon_2 + d_2\varepsilon_1)}{d_1\sigma_2 + d_2\sigma_1} \quad (2.10)$$

где d_1 и d_2 — линейные размеры прослойки и зерна ($d_2 \gg d_1$), ε_1 и ε_2 — диэлектрическая проницаемость, а σ_1 и σ_2 — проводимость прослойки и зерна. Рассмотрение данного материала как совокупности релаксаторов с одинаковым значением τ позволяет использовать для рассмотрения его диэлектрической дисперсии и потерь уравнения Дебая и рассчитывать частотную зависимость $\text{tg}\delta$ по формуле

$$\text{tg}\delta(\omega) = \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_c + \varepsilon_\infty(\omega\tau)^2} \quad (2.11)$$

где ε_c и ε_∞ — измеряемая экспериментально диэлектрическая проницаемость образца на постоянном напряжении и на высокой частоте. Зависимость $\text{tg}\delta(\omega)$ имеет вид кривой с максимумом на частоте ω_m равной

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_\infty}} \quad (2.12)$$

причем величина $\text{tg}\delta$ в максимуме определяется как

$$(\text{tg}\delta)_{\max} = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_\infty}{2\sqrt{\varepsilon_c\varepsilon_\infty}} \quad (2.13)$$

Рассмотрение экспериментальных зависимостей $\text{tg}\delta(\omega)$, представленных на рис. 2.8(a), показывает, что практически на всех зависимостях $\text{tg}\delta(\omega)$, измеренных при различных значениях воздействующего на исследуемый образец постоянного напряжения смещения, наблюдаются максимумы $\text{tg}\delta$. Причем, при возрастании $U_{\text{см}}$

их местоположение сдвигается в высокочастотную область. Это дает основание предположить, что величина τ зависит от $U_{см}$.

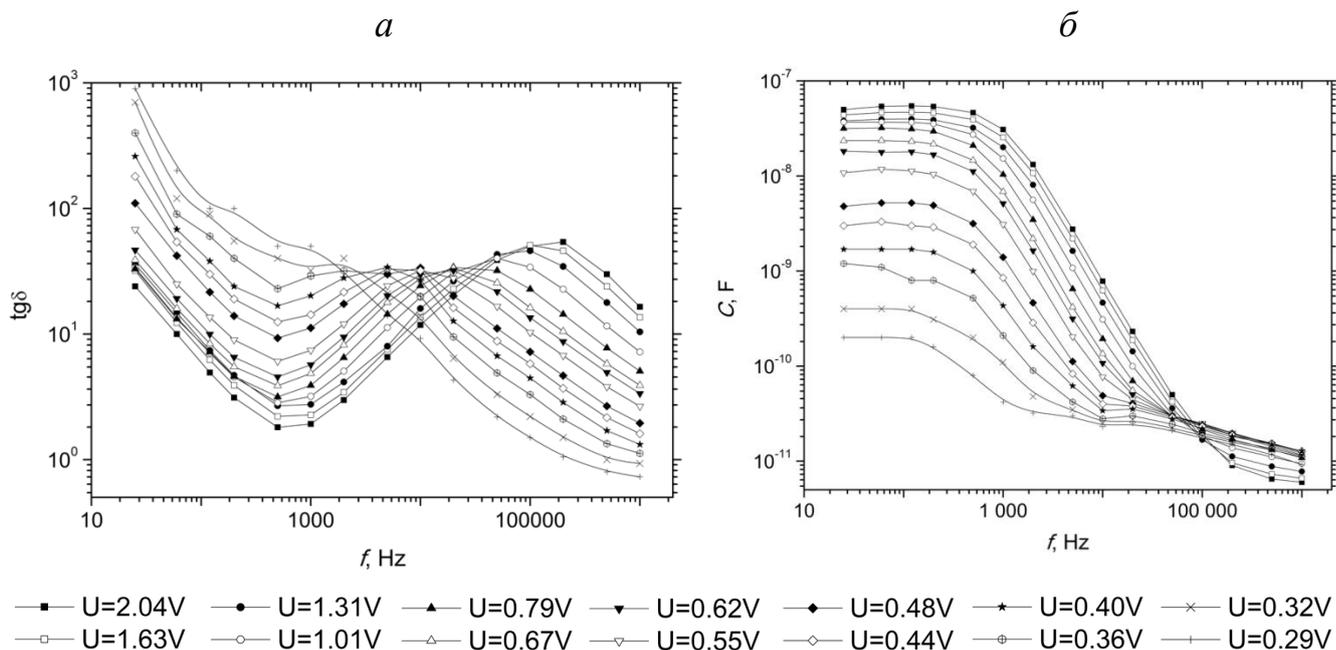


Рис. 2.8. Зависимость диэлектрических потерь (а) и емкости (б) от частоты при различных значениях напряжения смещения для образца Si(p)-C₆₀-InGa

Это дает основание предположить, что величина τ зависит от $U_{см}$. В качестве физической причины, определяющей данную зависимость, можно рассматривать увеличение как проводимости зерна микрокристаллита σ_2 , так и диэлектрической проницаемости прослойки ϵ_l при возрастании $U_{см}$. Согласно соотношению (2.10) возрастание этих параметров разнонаправлено воздействует на величину τ , поскольку один из них находится в числителе, а другой в знаменателе, в результате чего на зависимости $\tau(U_{см})$ может сформироваться максимум.

На рис. 2.9(а) представлена зависимость $\tau(U_{см})$, рассчитанная на основании экспериментальных данных рис. 2.8 с использованием соотношения (2.12). Отношение $\epsilon_c / \epsilon_\infty$ при каждом значении $U_{см}$ рассчитывалось на основании данных о частотных зависимостях емкости образца при различных $U_{см}$ (см. рис. 2.8(б)). Видно, что на данной кривой наблюдается максимум τ при $U_{см} = 0,7$ В.

Рассмотрим теперь зависимость $(tg\delta)_{max}(U_{см})$. Поскольку при всех значениях $U_{см}$ справедливо соотношение $\epsilon_c \gg \epsilon_\infty$, то из (2.13) следует, что

$$(\operatorname{tg}\delta)_{\max} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_\infty}} \quad (2.14)$$

На рис. 2.9(б) представлена зависимость $(\operatorname{tg}\delta)_{\max}(U_{\text{см}})$. Очевидно, что ее ход определяется зависимостью емкости образца на частоте, где наблюдается максимальное значение $\operatorname{tg}\delta$ от напряжения смещения.

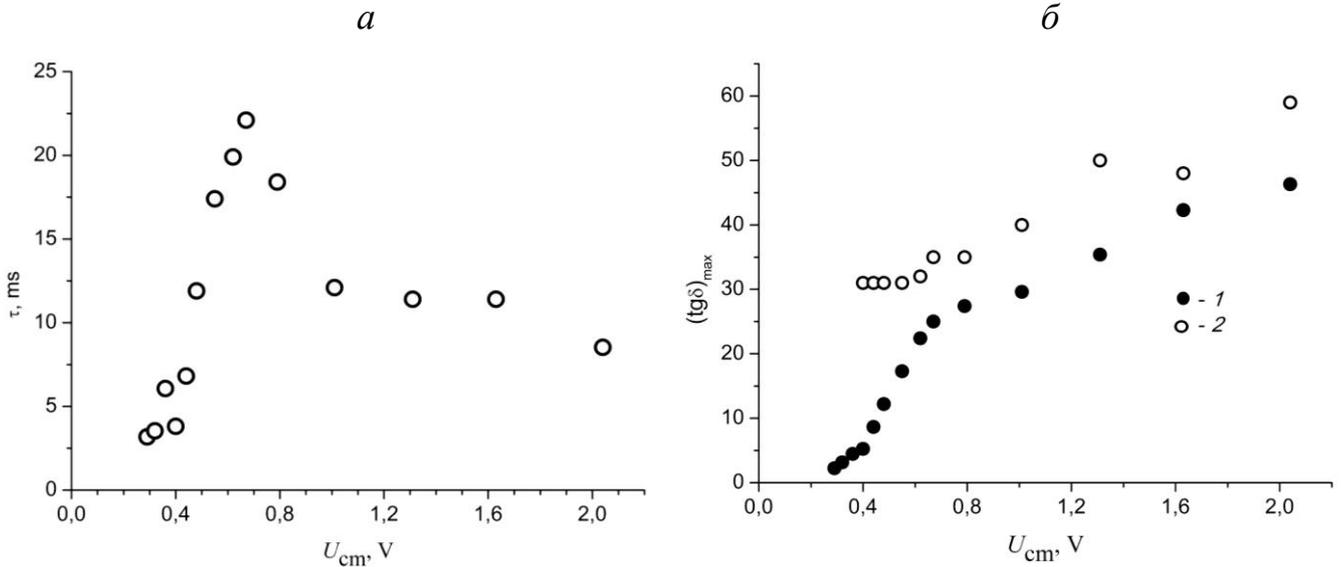


Рис. 2.9. (а) Зависимость времени релаксации от напряжения смещения(б) Зависимость $(\operatorname{tg}\delta)_{\max}(U_{\text{см}})$. 1 — расчетные значения; 2 — непосредственные измерения

На данном рисунке темные точки соответствуют значениям $(\operatorname{tg}\delta)_{\max}$, рассчитанным по формуле (2.14). При этих расчетах отношению $\varepsilon_c/\varepsilon_\infty$ определялось на основании данных рис. 2.8(б), а светлые точки получены при непосредственном измерении $\operatorname{tg}\delta$ при различных значениях $U_{\text{см}}$ (см. рис. 2.8(а)). Видно, что при $U_{\text{см}} > 0,6$ В наблюдается приемлемое согласие расчетных и экспериментальных данных. Расхождение наблюдаемое в низковольтной области, как можно полагать, могут быть связаны с уменьшением тока инжекции и уменьшением концентрации электронов, захваченных на ловушки.

2.3.2. Влияние температуры и полярности электрода на зависимости $C(U)$ и $\operatorname{tg}\delta(U)$ структуры Si(p)-C₆₀-InGa

На рис. 2.10 представлена зависимость емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от напряжения на частоте 1 кГц при различном напряжении смещения и полярности InGa электрода для образца Si(p)-C₆₀-InGa.

При положительной полярности электрода значения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь слабо зависят от приложенного напряжения. При отрицательной полярности, при $U > 7$ В начинается резкий рост значений емкости. Так при увеличении U с 7 до 17 В, значения емкости возрастают с 30 до 1000 пкФ. При дальнейшем повышении напряжения, значения емкости также резко начинают уменьшаться. При увеличении температуры с 293 до 333 К, наблюдаемый пик значений становится более широким и резкий рост значений емкости начинается при более низких значениях напряжения. Важно отметить, что увеличение температуры не оказывает влияние на пиковые значения емкости.

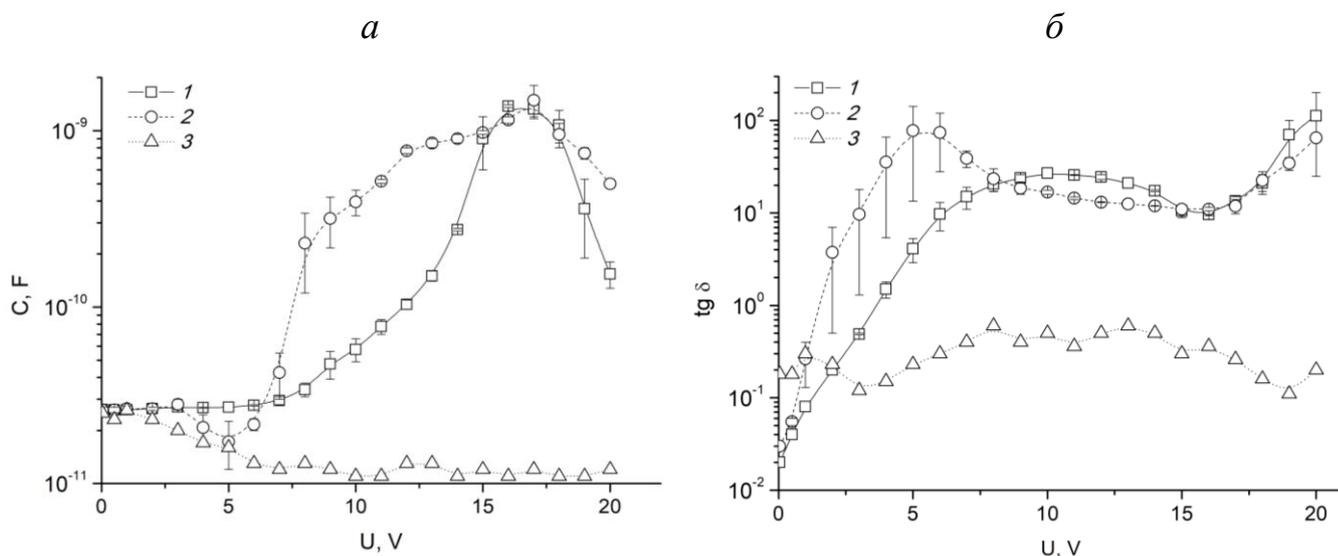


Рис. 2.10. График зависимости емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от напряжения для образца Si(p)-C₆₀-InGa. Кривая 1 – отрицательная полярность электрода, $T = 293$ К; 2 – отрицательная полярность электрода, $T = 333$ К; 3 – положительная полярность электрода, $T = 293$ К

При отрицательной полярности зонда на зависимостях $\text{tg}\delta(U)$ наблюдается два пика. Первый пик появляется после резкого роста потерь с 0,02 до 80 при увеличении U с 0 до 5 В. После чего наблюдается небольшое падение значений, затем при $U > 15$ В вновь происходит рост величины потерь. При увеличении температуры с 293 до 333 К первый становится более явным, а также происходит увеличение потерь с 25 до 78.

Таким образом, дальнейший анализ характеристик будет представлен только для отрицательной полярности электрода, так как аномальный рост емкости в зависимостях $C(U)$ при положительной полярности InGa электрода не наблюдается.

2.3.3. Влияние ТООЗ на диэлектрические свойства

Рассмотрим случай аномального роста емкости в сильном электрическом поле с помощью модели Вагнера-Купса. В данном случае поляризация возникает вследствие захвата инжектированных электронов на ловушечные состояния в приповерхностном слое кристаллитов. Поэтому рост емкости возможен лишь при значительном инжекционном токе, что возможно при высоких значениях напряжения.

Приближенно оценить время релаксации мы можем исходя из соотношения 2.10. Для упрощения расчетов, будем считать все ловушки моноэнергетическими. Таким образом, скорость изменения концентрации электронов, которые были захвачены на ловушечные состояния глубиной E_t можно выразить

$$\frac{d}{dt}n_t = v_T\sigma_{tr}(N_t - n_t)n_0 - n_tP_t \quad (2.15)$$

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), σ_{tr} — сечение захвата электрона ловушкой (для ловушек структурного типа $\sigma_{tr} \approx 10^{-19}$ м²), P_t — частота освобождения электрона из ловушек. Здесь $P_t = \tau_0 \exp(E_t/k_B T)$, где $\tau_0 = 10^{13}$ с, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

В стационарном случае, когда $dn_t/dt = 0$, уравнение 2.16 можно упростить и выразить концентрацию ловушек

$$N_t = \frac{n_t P_t}{v_T \sigma_{tr} n_0} + n_t \quad (2.16)$$

Отсюда следует, что получив, на основе измеренных данных, значения n_t и n_0 , можно оценить N_t . Для расчета N_t необходимо найти значения n_t и n_0 . Концентрацию свободных носителей можно определить из соотношений $J = \sigma E$ и $\sigma = e\mu n_0$, приняв $\mu = 1,3 \cdot 10^{-4}$ см²/(В·с) [20].

Аномальный рост емкости происходит в результате накопления в образце заряда Q , поэтому согласно $Q = e(n_t + n_0)SL = CU_c$ можно рассчитать n_t .

Для вычисления P_t , можно воспользоваться значением глубины ловушечных состояний полученных ранее и определить величину N_t . Все рассчитанные значения приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Значения параметров n_0, n_t, N_t для структур C_{60} на основе кремния р-типа (КДБ) при отрицательной полярности электрода

При $T = 293$ К, $U(C_{peak}) = 16$ В			При $T = 333$ К, $U(C_{peak}) = 17$ В		
$n_0, м^{-3}$	$n_t, м^{-3}$	$N_t, м^{-3}$	$n_0, м^{-3}$	$n_t, м^{-3}$	$N_t, м^{-3}$
$4,77 \cdot 10^{23}$	$1,93 \cdot 10^{24}$	$4,48 \cdot 10^{24}$	$4,48 \cdot 10^{23}$	$1,97 \cdot 10^{24}$	$8,67 \cdot 10^{24}$

Значения параметров возросли на несколько порядков, при сравнении их со значениями при более низких напряжениях в главе 2.1. Так как на 1 атом кислорода приходится 2-3 молекулы C_{60} (см. главу 1.1), а концентрация молекул C_{60} в молекулярном фуллерите оценивается в $1.4 \cdot 10^{27} м^{-3}$, то концентрация атомов кислорода численно не может превышать значение в $5-7 \cdot 10^{26} м^{-3}$, что не противоречит полученным результатам.

Заключение

Выполнено комплексное исследование электрофизических свойств поликристаллических пленок фуллерита C_{60} , 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 режим ТООЗ и уставлено влияние полярности электродов и типа проводимости подложки на регистрируемые токи. Полученные результаты дают основание утверждать, что в сильных электрических полях доминирует электронная инжекция.

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 при его отсутствии. Установлено смещение по шкале частот максимума диэлектрических

потерь в исследуемых образцах при воздействии на них постоянного электрического поля и аномально высокое возрастание их емкости в низкочастотной области.

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 отсутствии может быть использовано представление о межслойной поляризации (модель Вагнера-Купса). В качестве слоев с различающейся 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 литературы

1. Christos D. Dimitrakopoulos, Patrick R. L. Malenfant "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics" *Adv. Mater.* 2002, vol. 14, pp. 99-117, January, 2002.
2. H. Neugebauer, M.A. Loi, C. Winder, N.S. Sariciftci, G. Cerullo, A. Gouloumis, P. V'azquez, T. Torres. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 83, 201 (2004).
3. T. A. Tumareva, G. G. Sominskii, A. A. Efremov, A. S. Polyakov. Tip field emitters coated with fullerenes. *Technical Physics*. 2002. Vol. 74, no 2. P. 244-249.
4. A.E. Karpunin, I.V. Pleshakov, O.V. Proskurina, V.I. Gerasimov, A.A. Nechitailov, N.V. Glebova, A.V. Varlamov and M.V. Parfenov Optical study of composite material with nanosized fullerene inclusions *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. 1236 012012.
5. Sachdeva S., Singh D., Tripathi S.K. Optical and electrical properties of fullerene C70 for solar cell applications // *Optical Materials*. 2020. Vol. 101. March. P. 109717.
6. Pascual J., Delgado J.L., Tena-Zaera R. Physicochemical phenomena and application in solar cells of perovskite: Fullerene films // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018. Vol. 9. No. 11. Pp. 2893–2902.
7. Mondal P., Lunkenheimer P., Loidl A. Dielectric relaxation, ac and dc conductivities in the fullerenes C60 and C70 // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1995. – Т. 99. – №. 1. – С. 527-533.
8. Pevzner B., Hebard A. F., Dresselhaus M. S. Role of molecular oxygen and other impurities in the electrical transport and dielectric properties of C 60 films // *Physical Review B*. – 1997. – Т. 55. – №. 24. – С. 16439-16449.
9. Наумченко А.С., Светличный А.М. Руководство к лабораторным работам по курсу «Технологические процессы микроэлектроники». – Таганрог: ТРТУ, 2002, 54 с.
10. Pirozerskii A. L. et al. Acoustic studies of melting and crystallization of indium-gallium alloy in porous glass // *Acoustical Physics*. – 2011. – Т. 57. – №. 5. – С. 637-641.
11. Campbell A. N., Reynolds W. F. THE SYSTEM SILVER–INDIUM–GALLIUM // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1962. – Т. 40. – №. 1. – С. 37-45.

12. Патент RU2654385C1 Российская Федерация, МПК G01Q 60/00, G01Q 70/16, B82Y 35/00. Измерительный зонд и способ его изготовления / Бороздюля В.Ф., Мошников В.А., Пермяков Н.В. – № 2017114837; заявл. 26.04.17; опубл. 17.05.18, Бюл. № 14. – 9 с.
13. Hebard A. F. et al. Deposition and characterization of fullerene films // *Applied physics letters*. – 1991. – Т. 59. – №. 17. – С. 2109-2111.
14. К.А. Валиев, В.Л. Левин, В.М. Мордвинцев. Электроформовка как процесс самоорганизации нанометрового зазора в углеродной среде. // *ЖТФ*. 1997. Т.67. № 11. С.39-44.
15. Dearnaley G., Stoneham A. M., Morgan D. V. Electrical phenomena in amorphous oxide films // *Reports on Progress in Physics*. – 1970. – Т. 33. – №. 3. – С. 1129.
16. Sevic J. F., Kobayashi N. P. Self-consistent continuum-based transient simulation of electroformation of niobium oxide-tantalum dioxide selector-memristor structures // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – Т. 124. – №. 16. – С. 164501.
17. Модинос А. Авто-, термо-и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия: Пер. с англ. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит, 1990.; Као К Х. В. Перенос электронов в твердых телах. В двух частях. Ч.1. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 352 с.
18. Као К Х. В. Перенос электронов в твердых телах. В двух частях. Ч.1. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 352 с.
19. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Т. 35. – №. 3. – С. 257-293.
20. Макарова Т. Л., Захарова И. Б. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов // *Пб, «Наука*. – 2001.
21. Силиньш Э. А. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. – Зинатне, 1988.
22. Nešpůrek S., Smejtek P. Space-charge limited currents in insulators with the Gaussian distribution of traps // *Czechoslovak Journal of Physics B*. – 1972. – Т. 22. – №. 2. – С. 160-175.
23. Головин Ю. И. и др. Локальные центры захвата носителей заряда в монокристаллах C60 // *Физика твердого тела*. – 2006. – Т. 48. – №. 9. – С. 1723-1726.
24. David W. I. F. et al. Structural phase transitions in the fullerene C60 // *EPL (Europhysics Letters)*. – 1992. – Т. 18. – №. 3. – С. 219.
25. Blythe A. R. et al. *Electrical properties of polymers*. – Cambridge university press, 2005.
26. Koops C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies // *Physical review*. – 1951. – Т. 83. – №. 1. – С. 121.
27. Долженко Д. И. и др. Влияние тока, ограниченного объемным зарядом, на диэлектрические свойства поликристаллических пленок фуллерита C60 // *Журнал технической физики*. – 2021. – Т. 91. – №. 1. – С. 58-63.
28. Макарова Т. Л. и др. Ориентированный рост бескислородных кристаллитов C60 на кремниевых подложках // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41. – №. 2. – С. 354-359.
29. Орешкин П. Т. *Физика полупроводников и диэлектриков: учебное пособие*. – Высш. шк., 1977.
30. Блайт Э. Р., Блур Д. *Электрические свойства полимеров*. – 2008.
31. Dattani R., Gibson K. F., Few S., Borg A. J., DiMaggio P. A., Nelson J., Kazarian S. G., Cabral, J. T. *Journal of colloid and interface science*. 2015. V. 446. P. 24-30.
32. Creegan K. M. et al. Synthesis and characterization of C60O, the first fullerene epoxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Т. 114. – №. 3. – С. 1103-1105.