

УДК 537.312

**ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
М—Д—М—Д—М-СТРУКТУРЫ,
СОДЕРЖАЩЕЙ КВАЗИОДНОМЕРНЫЙ ПРОВОДНИК
ИОДИД ТЕТРАТИАТЕТРАЦЕНА (TTT_2I_3)**

*И. Б. Вендиk, А. Н. Ермоленко, В. В. Есипов,
В. М. Пчелкин, М. Ф. Ситникова*

Исследовались нелинейные вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов квазиодномерных проводников TTT_2I_3 с контактами из мелкодисперсного графита и серебряной пасты в интервале температур 77–300 К, а также динамические свойства в СВЧ диапазоне. Контакт к кристаллу TTT_2I_3 может быть описан моделью М—Д—М-структурой, представленной совокупностью микроконтактов, с проявлением нелинейных свойств до 200 ГГц.

Органический квазиодномерный кристаллический проводник иодид тетратиатетрацена состава TTT_2I_3 обладает при комнатной температуре в продольном направлении проводимостью металлического типа с удельной электропроводностью $\sigma \sim 10^3$ ($\Omega \cdot \text{см}$) $^{-1}$ и при температуре $T_p=38$ К испытывает переход металл—диэлектрик пайерлсовского типа [1]. Подобно всем квазиодномерным кристаллическим проводникам кристалл TTT_2I_3 имеет весьма малые линейные размеры в поперечном направлении (30–50 мкм). Исследование электрофизических свойств TTT_2I_3 с учетом анизотропии требует создания системы контактов. При этом из-за малости поперечных размеров практически не удается использовать традиционную четырехзондовую схему для измерения электропроводности кристаллов в поперечном направлении. Использование двухзондовой схемы включает линейность вольт-амперной характеристики контактов к кристаллу.

Для исследования электрических свойств квазиодномерных кристаллов используются контактные материалы (КМ), выполненные из мелкодисперсного вещества (графит, серебро, золото) на органической связке [2, 3]. Для кристаллов TTT_2I_3 было обнаружено значительное отклонение вольт-амперной характеристики (ВАХ) от линейного закона при использовании в качестве КМ аквадага или серебряной пасты [4, 5]. Оба типа КМ являются проводниками с линейной ВАХ. Исследование ВАХ кристалла TTT_2I_3 четырехзондовым методом при комнатной температуре также подтверждает ее линейность [6]. Проявление нелинейных электрических свойств может быть связано с наличием промежуточных областей на границе раздела кристалл—КМ. Целью настоящей работы является исследование нелинейных свойств структуры КМ—кристалл—КМ с целью выявления модели, ответственной за нелинейные электрические свойства. Исследования проведены на постоянном токе, а также в переменном поле с частотой 10^5 – 10^{11} Гц, что позволило установить связь между статическими и динамическими свойствами данной структуры.

Приготовление образцов и методика эксперимента

Экспериментальные образцы представляют собой кристаллы длиной несколько миллиметров с поперечным сечением 30×50 мкм 2 . Контакты к кристаллам выполняются нанесением КМ на боковую поверхность кристалла. В ка-

честве КМ использовались мелкодисперсный графит на органической связке (аквадаг) и серебряная паста. Площадь контактов $200 \times 50 \text{ мкм}^2$. Для снятия ВАХ контакта и измерения его сопротивления по постоянному току применялась трехзондовая схема включения [7] (вставка на рис. 1). Измерения на постоянном токе приведены в интервале температур 77–300 К. Оценка нелинейности ВАХ производилась также по измерению величины отклика на электромагнитное излучение в радиочастотном и СВЧ диапазонах. Исследования проводились на частотах 390 кГц, 10, 38–40, 60–75 и 200 ГГц. На частоте 390 кГц через образец пропускался амплитудно-модулированный ток со 100%-ной модуляцией синусоидальным сигналом, частота которого менялась от 30 Гц до 1.33 кГц. На СВЧ использовалось импульсно-модулированное излучение — модуляция прямоугольными импульсами типа «мейндр» с частотой следования $1-10^3$ Гц. Для исследований в СВЧ диапазоне образцы монтировались на подложку из поликорда толщиной 0.5 мм, на которую нанесены золотые пленочные

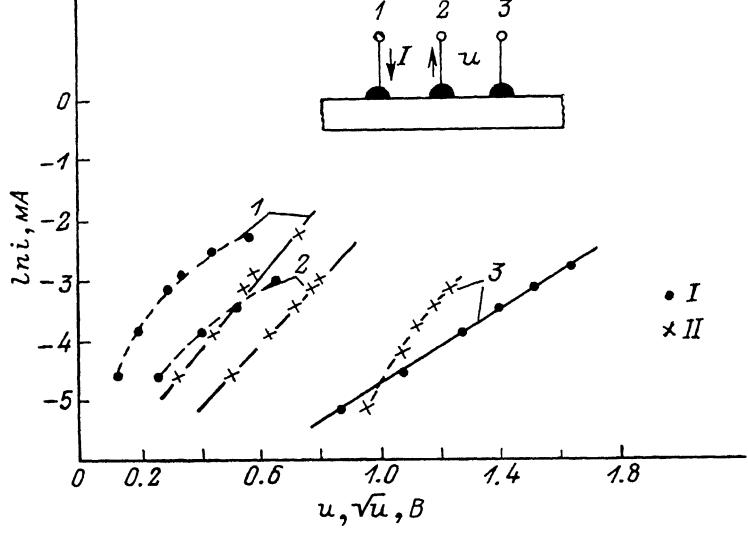


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики контакта TTT_2I_3 —серебряная паста. Т, к: 1 — 295, 2 — 200, 3 — 77. I — $\ln i(u)$, II — $\ln i(\sqrt{u})$. На вставке измерения ВАХ К2.

электроды, расстояние между контактными электродами 1 мм. Подложки устанавливались в стандартные волноводные секции (10, 40 ГГц), а также влучеводную детекторную секцию на 200 ГГц. В диапазонах 38–40 и 60–75 ГГц использовались специальные измерительные секции на волноводно-щелевой линии. При этом кристалл устанавливался поперек щели, выполненной на пленке из фольгированного фторопласта толщиной 40 мкм. Ширина щели 200 и 100 мкм соответственно для 38–40 и 60–75 ГГц. Во всех СВЧ измерениях кристалл ориентировался параллельно вектору напряженности электрического поля. Сопротивление исследуемых образцов имело величину порядка 100 Ом, что позволяло согласовать их с волновым сопротивлением используемой линии передачи. Для компенсации реактивной составляющей полного сопротивления образца использовались согласующие элементы в виде реактивного трансформатора и короткозамыкающего поршня. Коэффициент стоячей волны в измерениях не превышал 1.5. В измерительных секциях предусмотрены цепи развязки СВЧ и выходной низкочастотной цепи.

В измерениях на СВЧ регистрировался отклик на электромагнитное излучение в виде амплитуды напряжения огибающей импульсно-модулированного СВЧ сигнала. В качестве индикатора использовался осциллограф С1-74 с чувствительностью 0.5 мВ/дел. Регистрировалась форма импульсов и их амплитуда. Величина отклика исследовалась в функции от тока смещения через образец, который изменялся в пределах ± 1.5 мА, а также от уровня СВЧ мощности, максимальная величина которого не превышала 1 мВт. Цепи смещения реализи-

зованы по схеме генератора тока. Проведены измерения величины отклика также для разной частоты следования импульсов.

На частоте 390 кГц исследовались величина и форма отклика в виде синусоидальной огибающей и фазовый сдвиг сигнала отклика по отношению к опорному сигналу.

Исследования проведены также на контактах, полученных нанесением на боковую поверхность кристалла в вакууме пленки золота с последующим нанесением на золото капли контактного материала.

С целью выявления нелинейных электрических свойств используемых КМ проведено исследование ВАХ контактной системы аквадаг—золото.

Результаты эксперимента

ВАХ контакта TTT_2I_3 —серебряная паста (К1) при различных температурах представлены на рис. 1 в полулогарифмическом масштабе в виде зависимостей $\ln i(u)$ и $\ln i(\sqrt{u})$. Аналогичные зависимости для контакта TTT_2I_3 —аквадаг

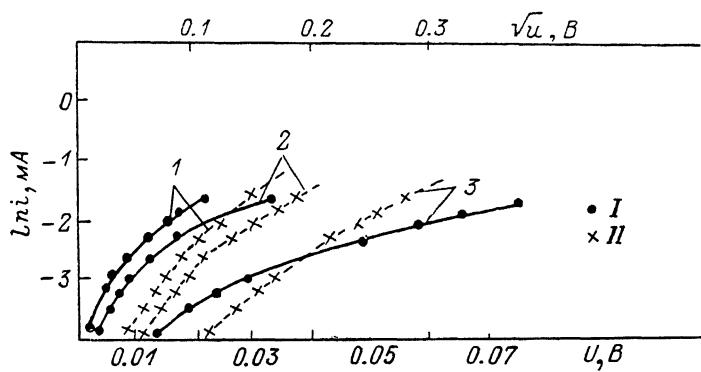


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики контакта TTT_2I_3 —аквадаг.
Т, К: 1 — 295, 2 — 160, 3 — 77. I — $\ln i(u)$, II — $\ln i(\sqrt{u})$.

(К2) представлены на рис. 2. Температурные зависимости тока, проходящего через исследуемые контактные системы при постоянном напряжении на образце, представлены на рис. 3. Использованы разные масштабы для удобства

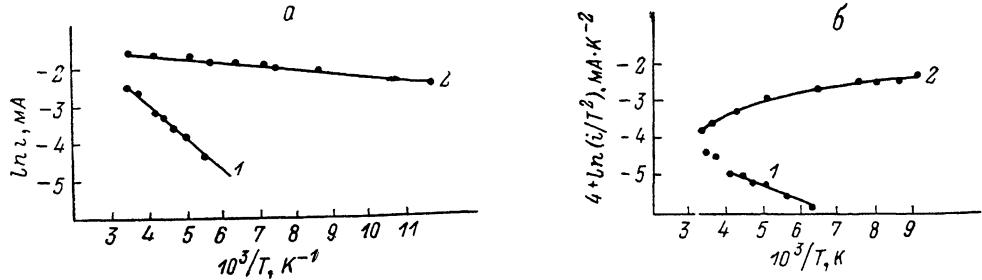


Рис. 3. Зависимость тока через контакт $\ln i$ (а) и (б) от обратной температуры.
1 — контакт TTT_2I_3 —серебряная паста ($u=0.15$ В), 2 — контакт TTT_2I_3 —аквадаг ($u=0.03$ В).

последующей интерпретации: $\ln i$ и $\ln(i/T^2)$ в функции от обратной температуры. ВАХ контакта аквадаг—золото представлена на рис. 4 в виде трех различных зависимостей: $i(u)$, $\ln i(u)$ и $\ln i(\sqrt{u})$. Аналогичные результаты получены и для системы TTT_2I_3 —золото—аквадаг. Для всех контактных систем в начальной области имеет место линейная ВАХ.

На рис. 5 представлены типичные зависимости отклика системы К1— TTT_2I_3 —К1 на СВЧ излучение от тока смещения при разных уровнях СВЧ мощности. Характерным является наличие отклика при отсутствии смещения (см. вставку), а также форма кривой $u_{\text{отк}}$ (I_0) — линейный участок при малых

токах, переходящий в насыщение при увеличении тока. Дальнейшее увеличение тока приводит к уменьшению отклика [4]. Аналогичные зависимости получены на частоте 390 кГц, при этом фаза отклика либо совпадает с фазой опорного сигнала ($u_{\text{отк}} > 0$), либо составляет величину π , скачком изменяясь при смене знака $u_{\text{отк}}$. Изменение частоты модуляции от 10 до 10^3 Гц не изменяет амплитуды тока. Форма импульсов прямоугольная.

Зависимость напряжения отклика от уровня СВЧ мощности ($P \leq 1$ мВт) линейная. Тангенциальная чувствительность не более 25 дБм и ограничивается шумом в контактах.

Исследование контактов с пленкой золота между поверхностью кристалла и КМ показало, что сопротивление таких контактов не превышает 1 Ом, электрические свойства их линейны во всем исследуемом интервале температур и частот; отклик на СВЧ излучение не зарегистрирован.

Обсуждение результатов

Для объяснения результатов экспериментального исследования было высказано предположение, что контакт из аквадага или серебряной пасты к органическому проводнику TTT_2I_3 имеет структуру металл—диэлектрик—металл (МДМ) [5]. Тонкая пленка диэлектрика, возможно, имеется на поверхности кристалла. Для проверки этого предположения был произведен анализ вида характеристик контактов по постоянному току и произведены количественные оценки по результатам измерений на СВЧ.

Известно, что при протекании тока через структуру МДМ основными механизмами являются туннельное прохождение и надбарьерная эмиссия [8]. Причем для тонких слоев (20–50 Å) при низких температурах преобладает туннельный механизм, а с ростом температуры основную роль играет надбарьерная эмиссия. Туннельный ток экспоненциально меняется в функции от приложенного напряжения, а надбарьерный ток пропорционален $\exp(\sqrt{u})$. Для системы К1— TTT_2I_3 при достаточно высоких температурах зависимость $\ln i(\sqrt{u})$ хорошо аппроксимируется прямой линией, а при $T=77$ К прямая линия соответствует зависимости $\ln i(u)$, что является характерным для контакта МДМ с тонким диэлектрическим слоем (рис. 1). Для системы К2— TTT_2I_3 (рис. 2) имеют место другие закономерности. Для всех температур зависимость $\ln i(\sqrt{u})$ аппроксимируется двумя ломанными линиями, экспоненциальной зависимости тока от напряжения, характерной для туннельного тока, не наблюдается. Полученные результаты можно, по-видимому, интерпретировать как токи в МДМ-структуре с диэлектрическим слоем с малой подвижностью электронов [8]. Обратимся к температурным зависимостям тока через контактную систему при фиксированном напряжении (рис. 3). Температурная зависимость туннельного тока имеет вид [9]

$$j_t(u, T) = j(u, 0)(1 + \alpha T^2). \quad (1)$$

Для тока термоэлектронной эмиссии

$$j_{te} = j_0 T^2 \exp(-\text{const}/T). \quad (2)$$

Из рис. 3, б следует, что для системы К1— TTT_2I_3 хорошо выполняется (2), что находится в соответствии с зависимостями рис. 1, снятыми в том же интервале температур. Для некоторых образцов К1 удавалось в небольшой области низких температур обнаружить зависимость (1). Таким образом, система К1— TTT_2I_3 удовлетворительно описывается моделью МДМ контакта с преимущественно надбарьерным прохождением электронов.

Для системы К2— TTT_2I_3 ни один из законов (1) или (2) не выполняется. В соответствии с рис. 3, а для нее имеет место активационная зависимость ($E_a = 0.011$ эВ). Подобная зависимость наблюдается для тока через диэлектрический слой с малой подвижностью [8]. Наблюдаемые характеристики системы К2— TTT_2I_3 определяются объемными эффектами в диэлектрическом слое дан-

ной МДМ-структуры. Вероятный механизм протекания тока — прыжковая проводимость.

Анализ ВАХ контактной системы аквадаг—золото (КЗ), представленных на рис. 4, показывает, что в широком интервале токов и напряжений при температурах 77—296 К система обладает линейными электрическими свойствами. Здесь не возникает МДМ-структуры, а сам контактный материал также имеет линейную ВАХ.

Таким образом, ответственным за нелинейные свойства контактов К1 и К2 к кристаллу TTT_2I_3 является тонкий диэлектрический слой, связанный с наличием поверхности кристалла TTT_2I_3 . Свойства этого слоя различны при использовании двух контактных материалов.

Обратимся к анализу нелинейных свойств, проявляемых контактами К1 и К2 на СВЧ (рис. 5). Качественно полученные характеристики соответствуют несимметричному контакту МДМ. Произведем количественные оценки. Из-

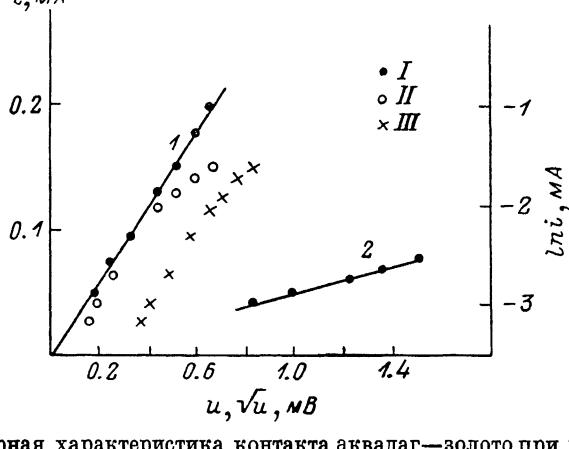


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика контакта аквадаг—золото при $T=296$ (1), 115 К (2).
I — $i(u)$, II — $\ln i(u)$, III — $\ln i(\sqrt{u})$.

вестно, что при представлении ВАХ контакта МДМ степенным полиномом вида [10]

$$i(u) = \frac{1}{R_0} (u + \alpha u^2 + \beta u^3 + \dots), \quad (3)$$

где R_0 — сопротивление контакта при напряжении смещения u , параметр неомичности β для структуры с тонким диэлектриком (40 — 100 Å) имеет величину порядка 1 B^{-2} [11].

Примем, что через образец протекает ток

$$i = I_0 + I_1(t) \cos \omega t,$$

где I_0 — постоянный ток смещения, $I_1(t)$ — амплитуда модулированного СВЧ тока, и что падение напряжения происходит на структуре М—Д—М—Д—М с сопротивлением

$$R_0 = R + R_{k1} + R_{k2},$$

где R — сопротивление кристалла, R_{ki} — сопротивление контакта МДМ.

Далее полагаем, что $R_{k1}=R_{k2}=R_k$ и $R \ll R_k$. В предположении, что вся СВЧ мощность P_0 поглощается в образце с сопротивлением R_0 , можно получить выражение для параметра неомичности

$$\beta = \frac{DR_0 + B/I_0}{6R_k}, \quad (4)$$

где $D=u_{\text{отк}}/(P_0 I_0)$, $B=u_{\text{отк}}(0) R_0/P_0$, $u_{\text{отк}}(0)$ и $u_{\text{отк}}$ — амплитуда напряжения отклика при $I_0=0$ и $I_0 \neq 0$ соответственно.

В соответствии с кривой 1 (рис. 5) $u_{\text{отк}}(0)=1$ мВ, $P_0=1$ мВт, $I_0=0.5$ мА, $U_{\text{отк}}=10$ мВ. Сопротивление образца $R_0=200$ Ом ($R=2.5$ Ом). Из (4) параметр ёмкости $\beta=0.7$ В⁻², что находится в соответствии с оценками [11] для типичного контакта МДМ.

Измерение $u_{\text{отк}}$ позволяет также легко оценить и другой параметр модели (3), характеризующий несимметричность МДМ-структуры, $\alpha=B/R_0^2$; для образца рис. 5 $\alpha=0.5 \cdot 10^{-2}$ В⁻¹.

Произведем оценку постоянной времени контакта МДМ, представляя его эквивалентной RC -цепью. Площадь контакта образца, соответствующего рис. 5, $S=200 \times 50$ мкм². Примем толщину диэлектрического слоя 50 Å, относительную диэлектрическую проницаемость $\epsilon_r=2$. Тогда при сопротивлении контакта $R_k=100$ Ом постоянная времени $\tau=R_k C=3.5 \cdot 10^{-9}$ с. Этот результат противово-

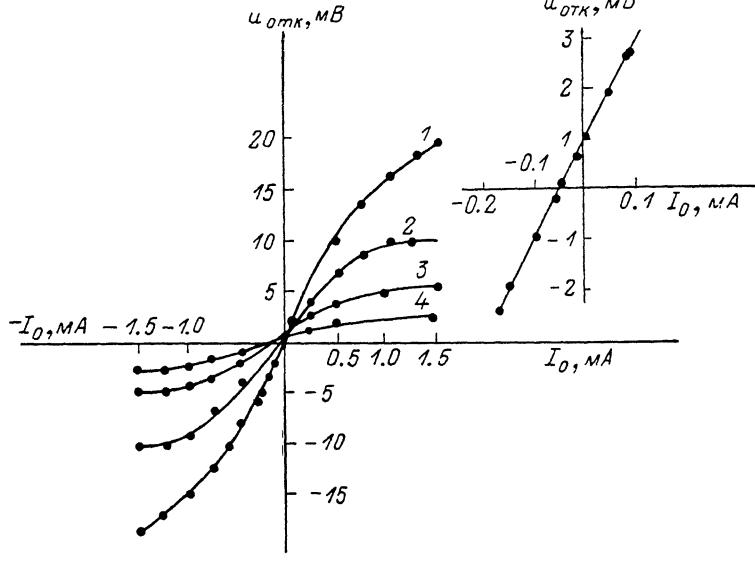


Рис. 5. Зависимость отклика на СВЧ излучение частотой 40 ГГц от тока смещения контакта TTT_2I_3 —серебряная паста для разных уровней СВЧ мощности.

1 — 1, 2 — 0.5, 3 — 0.2, 4 — 0.1 мВт.

речит экспериментальным данным, так как отклик наблюдался на частоте $4 \cdot 10^{10}$ Гц, а в других экспериментах частота излучения доходила до $2 \cdot 10^{11}$ Гц. Уменьшить постоянную времени можно за счет увеличения предполагаемой толщины слоя диэлектрика. Однако результаты исследования ВАХ контактов свидетельствуют о том, что вряд ли толщина слоя диэлектрика превышает 100–200 Å. Единственно разумным является предположение о том, что контакт возникает не по всей площади поверхности кристалла, на которую нанесен КМ, а на отдельных участках и представляет собой совокупность большого числа микроконтактов. Навязывает такую структуру поверхность кристалла TTT_2I_3 . Контакт аквадага или серебряной пасты с обычным металлом (золото) имеет линейные свойства и низкое контактное сопротивление $R_k \leq 1$ Ом. Возникновение диэлектрического слоя связано не с кристаллом, а скорее с контактным материалом, так как подпыление пленки золота между поверхностью кристалла и КМ устраняет МДМ-структурную и делает контакты омическими.

Заключение

Исследование контактов к органическому металлу TTT_2I_3 из аквадага и серебряной пасты показало, что они имеют структуру МДМ и характеризуются нелинейными электрическими свойствами. Свойства контакта TTT_2I_3 —серебряная паста определяются преимущественно надбарьерным движением носителей заряда через диэлектрический слой. Свойства контакта TTT_2I_3 —аквадаг близки

к свойствам МДМ-структуры с малой подвижностью носителей заряда в диэлектрическом слое. Проявление нелинейных свойств исследованных контактов в СВЧ диапазоне подтвердило правомерность модели МДМ-структуры, представленной совокупностью микроконтактов с малой суммарной площадью контактов. Простота создания контактов к кристаллам ТТТ₂I₈ и сравнительно высокие значения чувствительности к СВЧ излучению позволяют сделать вывод об их пригодности для создания датчиков СВЧ мощности на частотах 100—200 ГГц, не требующих применения субмикронной технологии и устойчивых к сравнительно высокому уровню мощности.

Литература

- [1] Лаухин В. Н., Щеголев И. Ф. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1981, № 6, с. 78—89.
- [2] Jänoossy A., Hardiman M., Grüner G. Sol. St. Commun., 1983, v. 46, N 1, p. 21—23.
- [3] Seeger K., Mayr W., Philipp A. Sol. St. Commun., 1982, v. 43, N 2, p. 113—116.
- [4] Вендик И. Б., Ермоленко А. Н. и др. В кн.: Электроника органических материалов. М.: Наука, 1985, с. 377—379.
- [5] Вендик И. Б., Есипов В. В., Ермоленко А. Н. Изв. ЛЭТИ, 1986, № 375, с. 13—15.
- [6] Вендик И. Б., Ермоленко А. Н., Есипов В. В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 35, № 3, с. 98—99.
- [7] Laug O. B. Приборы для научных исследований, 1980, № 9, с. 104—112.
- [8] Елинсон М. И., Степанов Г. В., Перов П. И., Покаллякин В. И. В сб.: Вопросы плечочной электроники. М.: Сов. радио, 1966, с. 5—82.
- [9] Simmons J. G. Appl. Phys., 1964, v. 35, N 9, p. 2655—2658.
- [10] Cowley A. M., Sorenson H. O. IEEE MTT-14, 1966, N 12, p. 588—602.
- [11] Штейнишлайгер В. Б. УФН, 1984, т. 142, № 1, с. 131—145.

Ленинградский электротехнический
институт им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступило в Редакцию
20 ноября 1987 г.