

О механизмах проводимости в гетероструктурах кремний–полимер–металл

© Р.Б. Салихов[¶], А.Н. Лачинов*, Р.Г. Рахмеев*

Башкирский государственный педагогический университет,
450000 Уфа, Россия

* Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук,
450075 Уфа, Россия

(Получена 31 января 2007 г. Принята к печати 7 февраля 2007 г.)

Посвящена экспериментальному изучению механизмов проводимости в тонких пленках широкозонных полимеров, входящих в состав гетероструктур на основе кремния. В качестве основного метода было выбрано измерение температурной зависимости вольт-амперных характеристик образцов в интервале 80–300 К. Для измерений были приготовлены многослойные структуры: Si–SiO₂–полимер–металл. В качестве полимерного слоя были использованы пленки полидифениленфталата, в которых наблюдается переход из диэлектрического в высокопроводящее состояние. На основе полученных результатов особенности переноса заряда в исследованных образцах можно объяснить в рамках моделей прыжкового транспорта по ловушечным уровням, эмиссии Шоттки и полевой туннельной эмиссии. Перенос заряда в полимерной пленке осуществляется по области глубоких электронных локализованных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми.

PACS: 73.21.Ac, 73.40.Qv, 73.61.Pb

1. Введение

Начиная с открытия электропроводящего полиацетилена [1], число научных публикаций, посвященных исследованию тонких пленок на основе различных полимеров, растет из года в год. В последнее время внимание исследователей сконцентрировано на создании различных электронных устройств с использованием полимерных пленок, таких как сенсорные и электрохимические датчики, полимерные батарейки, электролюминесцентные приборы, диоды Шоттки и органические транзисторы. Полимерные пленки особенно привлекательны из-за их относительно дешевой технологии получения. Изготовление разнообразных многослойных пленочных структур на основе кремния и полимеров и исследование их свойств [2] продолжает оставаться актуальной задачей. С первых сообщений об использовании полупроводящих полимеров в тонкопленочных транзисторах [3,4] внимание исследователей обращено не только на возможность привлечения все большего количества различных полимерных пленок и улучшение таких параметров, как рабочее напряжение, отношение токов во включенном и выключенном состояниях [5], но и изучение электрофизических свойств использованных полимеров и механизмов переноса заряда в них [6].

В работе [7] сообщалось о возможности управления электронными свойствами объема полимера путем инжекции в него из дополнительных электродов носителей заряда. В этой работе не был решен вопрос о гальванической развязке между инжектирующими электродами и зондовыми. В связи с этим остается открытым вопрос о роли токов утечки. Этот вопрос технически решается путем использования в качестве одного из

электродов — кремния с естественно образованным окисным слоем SiO₂. В подавляющем большинстве работ [3–6] в качестве транспортного слоя используются относительно узкозонные полимерные материалы. Считается, что транспорт заряда лимитируется потенциальным барьером, возникающим на границе металл–полимер или металл–полупроводник. Параметры барьера на границе полимера, определяемого из соотношения между работой выхода металла и энергией электронного сродства полимера, в этом случае хорошо коррелируют с экспериментальными данными [2]. В то же время существуют широкозонные полимеры ($E_g > 3$ эВ), в которых изменение проводимости может происходить в рекордно широком интервале значений от диэлектрика до металла [8,9]. Транспортные свойства широкозонных полимеров не укладываются в традиционное представление о надбарьерном переносе заряда, так как высота барьера в этом случае должна быть очень большой и составлять 1–2 эВ.

В связи с этим цель данной работы заключалась в экспериментальном изучении механизмов проводимости в тонких пленках широкозонных полимеров, входящих в состав гетероструктур на основе кремния.

2. Методика эксперимента

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе были выполнены по стандартной методике в интервале 80–300 К. Режимы прямого и обратного токов были реализованы путем приложения к омическому электроду кремниевой подложки положительного или отрицательного смещения относительно верхнего металлического электрода.

[¶] E-mail: salikhov@bspu.ru

Для измерений были приготовлены структуры Si–SiO₂–полимер–металл. В качестве подложек использовались пластины *p*-Si с омическим электродом из Al с одной стороны пластины и естественно образованным тонким слоем оксида SiO₂ с другой стороны. Нанесение полимерной пленки проводилось методом центрифугирования в следующем порядке. Подложка укреплялась на центрифуге, затем на нее наносился раствор полимера в циклогексаноне. Скорость вращения центрифуги составляла величину 2500 об/мин, время выдержки при заданной скорости вращения равнялось одной минуте. После этого образцы выдерживались в течение 30 мин при комнатной температуре, затем помещались в сушильный шкаф на 60 мин при температуре 100°C для удаления остатков растворителя. Толщина полимерной пленки составляла величину 0.8–1.4 мкм в зависимости от концентрации раствора. Толщина полимерной пленки контролировалась при помощи микроинтерферометра МИИ-4. Верхний электрод из меди осаждался на полимерную пленку методом вакуумного напыления. В качестве полимерного слоя были использованы пленки полидифениленфталата, в которых наблюдается переход из диэлектрического в высокопроводящее состояние.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измеренные ВАХ имели нелинейный характер (рис. 1), причем значения прямых токов примерно на порядок превосходили обратные токи. На основе измеренных ВАХ были построены зависимости проводимости полимерной пленки от обратной температуры (рис. 2). Зависимости тока от обратной температуры носят экспоненциальный характер с разными энергиями активации на различных участках. Причем эти энергии различаются при прямом и обратном токах. Анализ кривых позволяет предположить, что по крайней мере действуют несколько механизмов переноса заряда, которые можно обнаружить в соответствующих интервалах температур с различными энергиями активации (см. таблицу).

По-видимому, при высоких температурах в качестве основной составляющей тока выступает ток, связанный с термоэлектронной эмиссией Шоттки. Для подтверждения этого предположения были построены зависимости $\ln(I/T^2)$ от $1000/T$ при различных напряжениях на образце. Действительно, в этом случае

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-e(\phi_b - \sqrt{eF/4\pi\epsilon\epsilon_0})}{kT} \right],$$

где J — плотность тока, A^* — постоянная Ричардсона, ϕ_b — высота барьера, F — напряженность электрического поля, ϵ — диэлектрическая проницаемость образца, ϵ_0 — электрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Экспериментальные точки, соответствующие обратным токам, наиболее лучшим образом аппроксимируют-

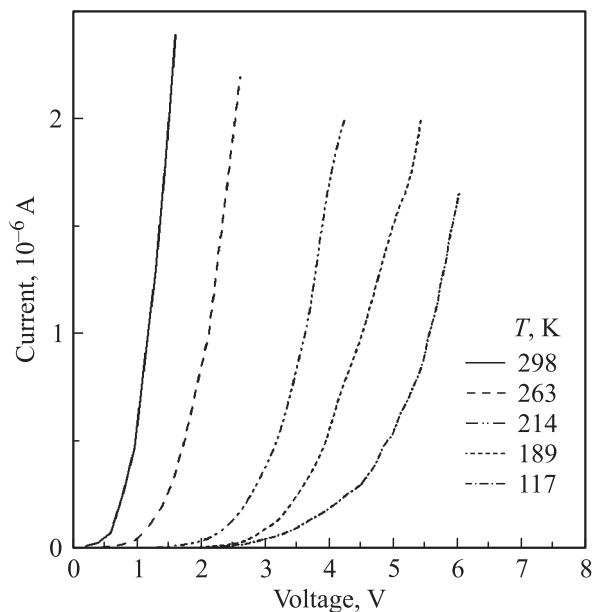


Рис. 1. Обратные ветви вольт-амперных характеристик структур Si–SiO₂–полимер–Cu при нескольких температурах.

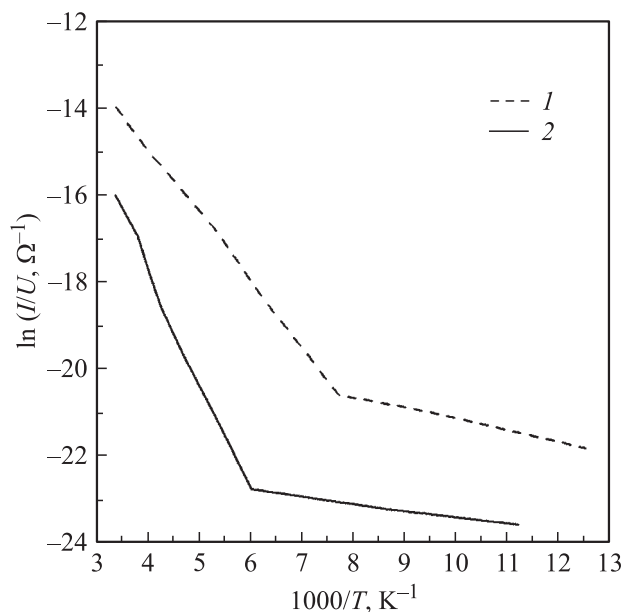


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образцов при напряжениях $U = \pm 0.8$ В: 1 — для прямых токов, 2 — для обратных токов.

ся прямыми в указанных координатах в температурном интервале 200–300 К (рис. 3). Рассчитанная по этим графикам высота барьера изменяется от 0.32 эВ при напряжении 0.8 В до 0.35 эВ при напряжении 0.2 В. Для прямых токов величины барьеров имеют следующие значения: 0.145 и 0.135 эВ при напряжениях 0.6 и 0.8 В соответственно. Видно, что значения барьеров коррелируют со значениями энергии активации, приведенными в таблице.

Энергия активации E_a (эВ) при различных температурах

T, K	Ветви ВАХ	
	обратная	прямая
160–300	0.24	–
130–300	–	0.13
90–160	0.14	–
80–130	–	0.21

Можно предположить, что для низких температур при напряжениях более 1 В доминирующей составляющей тока, по-видимому, является ток, обусловленный туннельной эмиссией, облегченной полем. Это видно из кривых, построенных в координатах Фаулера–Нордгейма: $I/U^2 \div 1/U$ (рис. 4). Однако если рассчитать высоту барьеров из формулы, описывающей поведение туннельного тока:

$$J \propto F^2 \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*}(e\phi_b)^{3/2}}{3e\hbar F} \right],$$

где m^* — эффективная масса носителя тока, мы получим довольно низкие значения: 0.005 и 0.008 эВ соответственно для прямых и обратных токов. Низкие значения величин барьеров можно объяснить наличием микровыступов на поверхности границ раздела.

При низких температурах реализуется также прыжковый транспорт носителей заряда по ловушечным состояниям вблизи уровня Ферми. В этом случае зависимость удельной проводимости от температуры имеет вид $\sigma \propto \exp(-w/kT)$, где w — энергия активации прыжка [10]. В наших пленках она составляет величину порядка 0.01–0.02 эВ.

Полевая зависимость проводимости в координатах Пула–Френкеля: $\ln(I/U)$ от $U^{1/2}$ (рис. 5) оказалась линейной в области напряжений более 2–4 В согласно уравнению Гилла–Пфистера [11,12]:

$$\mu = \mu_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right],$$

где $E_a = E_a(0) - \beta F^{1/2}$, $E_a(0)$ — энергия активации в отсутствие поля, β — коэффициент, T_0 — характеристическая температура, μ_0 — подвижность в отсутствие ловушек. Напряженность поля $F = U/d$, где U — приложенное напряжение, d — толщина полимерной пленки.

Из графиков, приведенных на рис. 5, видно, что зависимости пересекаются в одной точке при их экстраполяции в область высоких напряжений, а значит, и полей. В соответствии со значением этой точки можно рассчитать $E_a(0)$ — энергию активации в отсутствие поля. Этот параметр принимает значения 0.048–0.074 эВ для прямых токов и 0.08–0.11 эВ для обратных токов. Коэффициенты β_{PF} , рассчитанные в рамках модели Пула–Френкеля согласно формуле $\beta_{PF} = [e^3/(\pi\epsilon\epsilon_0)]^{1/2}$, для наших образцов должны были

бы составлять величину $4.17 \cdot 10^{-4} \text{ эВ(см/В)}^{1/2}$. Значения β , полученные из наших графиков, имеют значения $(1.26–1.74) \cdot 10^{-4} \text{ эВ(см/В)}^{1/2}$ для обратных токов и $(1.66–2.56) \cdot 10^{-4} \text{ эВ(см/В)}^{1/2}$ для прямых токов в зависимости от температуры. Для объяснения данного расхождения и исходя из того, что в наших образцах отсутствуют заметные концентрации заряженных транспортных центров, была привлечена модель прыжкового транспорта по центрам с гауссовым распределением энергетических уровней [13].

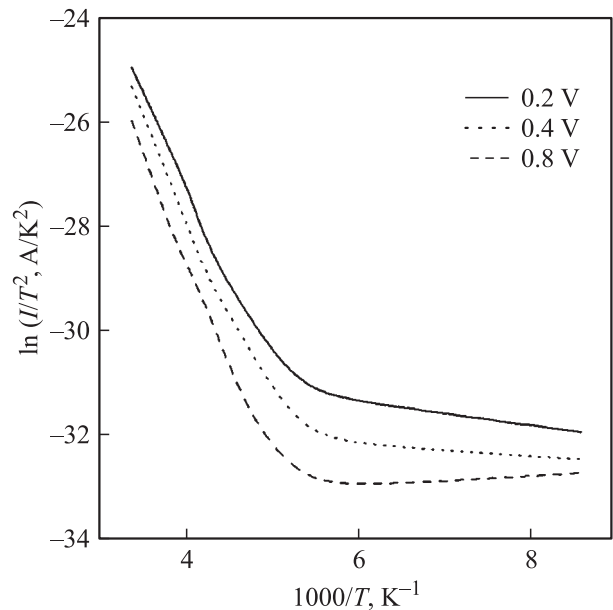


Рис. 3. Зависимости I/T^2 от $10^3/T$ для обратных токов при нескольких значениях приложенного напряжения.

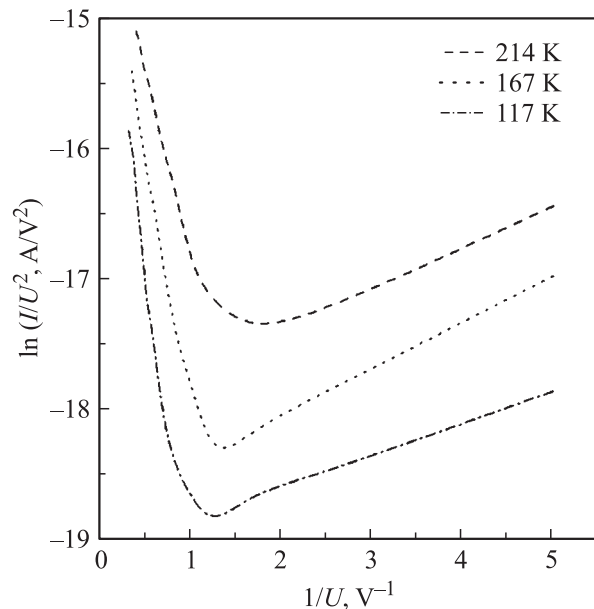


Рис. 4. Зависимости I/V^2 от $1/U$ для обратных токов при нескольких температурах.

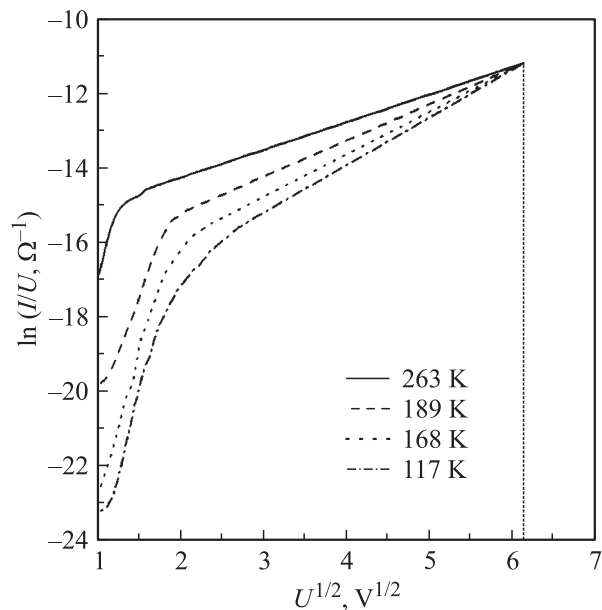


Рис. 5. Зависимости проводимости от $U^{1/2}$ при нескольких температурах.

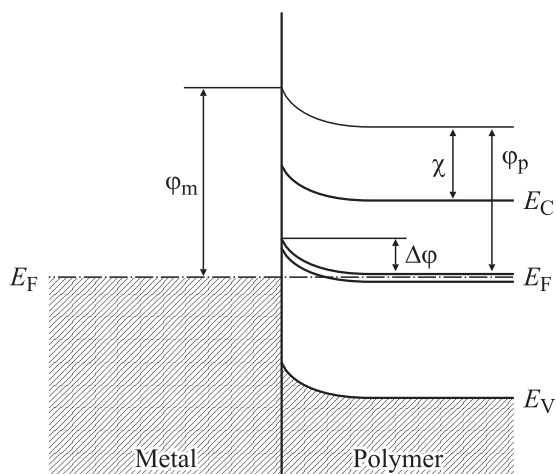


Рис. 6. Зонная диаграмма границы металл–полимер: работа выхода металла $\varphi_m \approx 4.4$ эВ (для Cu), энергия электронного средства $\chi \approx 2.0$ эВ, ширина запрещенной зоны $E_g = E_C - E_V \approx 4.3$ эВ (для полидифениленфталата), работа выхода полимера $\varphi_p \approx 4.15$ эВ.

Основные результаты данной работы можно объяснить исходя из того факта, что в качестве транспортного слоя исследуемых структур использовался широкозонный полимер, в котором возможен переход из диэлектрического в высокопроводящее состояние. Применение широкозонного полимера не позволяет объяснить рассчитанные значения энергий активации надбарьерным переносом заряда, так как высота барьера в этом случае должна составлять 1–2 эВ. По-видимому, барьеры формируются на границе металл–полимер (рис. 6) таким образом, что их высота $\Delta\varphi$ определяется не соотноше-

нием между работой выхода металла φ_m и энергией электронного средства полимера χ , а разницей между энергией уровня Ферми контактирующего электрода и энергией ловушечных уровней, образующихся вблизи середины запрещенной зоны полимера. Высота барьера составляет величину $\Delta\varphi = \varphi_m - \varphi_p$, где φ_p — работа выхода полимера. Именно по этой зоне ловушечных состояний и происходит транспорт заряда. Появление этих уровней обусловлено тем, что избыточный заряд в полимере, возникающий в результате инжекции из электродов, может создавать глубокие ловушечные состояния по механизму, описанному в [14]. Взаимодействие инжектированного заряда с макромолекулой полимера приводит к увеличению поляризуемости фрагмента макромолекулы. При этом возникает неустойчивое состояние полимера с большей диэлектрической проницаемостью, которое через некоторое время релаксирует с последующим переходом электрона на более глубокие ловушки. В результате этого процесса в запрещенной зоне полимерной пленки вблизи уровня Ферми может быть образована узкая область ловушечных состояний, что подтверждается результатами, опубликованными в работе [15].

4. Заключение

Таким образом, в рамках полученных результатов особенности переноса заряда в исследованных образцах можно объяснить в рамках моделей прыжкового транспорта по ловушечным уровням, эмиссии Шоттки и полевой туннельной эмиссии. При этом разные механизмы переноса заряда работают в разных температурных интервалах и различных значениях напряженности электрического поля. Перенос заряда в полимерной пленке осуществляется по области глубоких электронных локализованных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми.

Работа частично поддержана грантами президиума РАН по программе фундаментальных исследований „П-8“ (подпрограммы „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“ и „Органические и гибридные наноструктурированные материалы для фотоники“) и РФФИ № 05-02-17321-а, 05-03-34827-МФ-а.

Список литературы

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **105**, 578 (1977).
- [2] I. Musa, W. Eccleston. *Thin Sol. Films*, **342–344**, 469 (1999).
- [3] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara. *J. Appl. Phys.*, **54**, 3255 (1983).
- [4] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando. *Synth. Met.*, **18**, 699 (1987).
- [5] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang et al. *Nature*, **14** (9), 2987 (2004).
- [6] A. Salleo, T.W. Chen, A.R. Volkel et al. *Phys. Rev. B*, **70**, 115311 (2004).

- [7] А.Н. Лачинов, В.И. Ковардаков, А.Н. Чувывров. Письма ЖТФ, **15** (7), 24 (1989).
- [8] А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов. Письма ЖЭТФ, **52** (2), 742 (1990).
- [9] A.N. Ionov, A.N. Lachinov, M.M. Rivkin et al. Sol. St. Commun., **82**, 609 (1992).
- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1, с. 252.
- [11] W.G. Gill. J. Appl. Phys., **43**, 5033 (1972).
- [12] G. Pfister. Phys. Rev. B, **16**, 3676 (1977).
- [13] R. Richert, L. Pautmeier, H. Bassler. Phys. Rev. Lett., **63**, 547 (1989).
- [14] C.B. Duke and T.J. Fabish. Phys. Rev. Lett., **37**, 1075 (1976).
- [15] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. ЖЭТФ, **129** (3), 1 (2006).

Редактор Т.А. Полянская

About conductivity mechanisms in heterostructures silicon–polymer–metal

R.B. Salikhov, A.N. Lachinov, R.G. Rakhmeyev**

Bashkir State Pedagogical University,
450000 Ufa, Russia

* Institute of Molecular and Crystal Physics,
Ufa Scientific Centre,
Russian Academy of Sciences
450075 Ufa, Russia

Abstract The paper is devoted to experimental study of conductivity mechanisms in thin films of broad band gap polymers which are included in the heterostructures on the basis of silicon. As the basic method, the current-voltage characteristics of these structures versus temperature in an interval 80–300 K was chosen. The multilayer structures Si–SiO₂–polymer–metal have been prepared for measurements. As a polymer layers, the poly (difenylenephthalide) films in which the transition from dielectric to high conductivity state have been used. The peculiarities of charge transfer in probed samples may be explained within the framework of hopping model of charge carriers through trapping levels, Schottky thermionic emission and field tunnel emission. The charge transfer in a polymer film is carried out on area to the deep electronic localized states near to a Fermi level.