

# Особенности механизмов проводимости в гетероструктурах Si/олиго- $\beta$ -нафтол/металл

© Ш.М. Гасанли<sup>¶</sup>, Н.Н. Мурсакулов, У.Ф. Самедова, Н.Н. Абдул-заде, Б.А. Мамедов, Р.К. Гусейнов\*

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан

\* Гянджинский государственный университет,  
AZ-2000 Гянджа, Азербайджан

(Получена 15 сентября 2009 г. Принята к печати 18 декабря 2009 г.)

Проведено исследование механизмов проводимости в гетероструктурах Si–полимер–металл, где в качестве широкозонного полимера был использован олиго- $\beta$ -нафтол. Полученные результаты объясняются в рамках моделей прыжкового переноса по ловушечным уровням, эмиссии Шоттки и полевой туннельной эмиссии. При этом разные механизмы переноса заряда работают в разных температурных интервалах и при различных значениях напряженности электрического поля.

## 1. Введение

В последнее время научный интерес к исследованию тонких пленок на основе различных полимеров растет из года в год. Это связано с тем, что в некоторых тонких пленках полимеров наблюдается переход из диэлектрического состояния в высокопроводящее, который может быть инициирован такими физическими воздействиями, как электрическое поле [1,2], температура [3], малое одноосное давление [2] и т.д. Отметим, что к настоящему времени на основе проводящих полимеров реализованы или находятся на стадии реализации полевые транзисторы [3,4], светодиоды [5], сенсорные и электрохимические датчики, полимерные батарейки, электролюминесцентные приборы, диоды Шоттки и органические транзисторы. Светочувствительные полимерные полупроводники благодаря сочетанию фотопроводниковых свойств с термостойкостью, механическими и другими специфическими свойствами полимеров стали незаменимыми при создании гибких фотовольтаических элементов для преобразователей солнечной энергии. Области применения полимеров обусловлены особенностями межмолекулярного взаимодействия и возможностью формирования в них донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда. Именно способность к комплексообразованию и эффективный перенос заряда в молекулах комплексов и приводит к их поляризуемости под действием света, и, следовательно, фотополяризации среды, а также к обусловленному ею фотовольтаическим и нелинейно-оптическим свойствам.

Следует подчеркнуть, что подавляющее большинство работ по исследованию электрофизических характеристик проводящих полимеров выполнены на полиацетилене [6], полидифениленфталиде [1].

Вместе с тем изготовление разнообразных многослойных пленочных структур на основе полупроводниковых материалов и полимеров, а также исследование их свойств [2] продолжает оставаться актуальной задачей, что связано с относительно дешевой технологией

получения полимерных пленок. При этом 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 [7], но также на изучение электрофизических свойств используемых полимеров и механизмов переноса заряда в них [8].

В работах [9–11] нами были исследованы особенности механизма фотогенерации носителей заряда в молекулярном твердом теле. Показана роль слабого межмолекулярного взаимодействия, обуславливающего процесс фотогенерации носителей заряда через состояния кулоновских связанных пар. Цель данной работы — экспериментальное изучение механизмов проводимости и переноса носителей заряда в гетероструктурах, состоящих из кремния и тонких пленок широкозонных полимеров типа олиго- $\beta$ -нафтол.

## 2. Методика эксперимента

Образцы представляли собой структуры Si/олиго- $\beta$ -нафтол/металл. Площади образцов составляли 12–200 мм<sup>2</sup>. В качестве полимерного компонента были использованы пленки олиго- $\beta$ -нафтола толщиной 1–10 мкм. Выбор олиго- $\beta$ -нафтола как объекта исследования объясняется его хорошими характеристиками пленкообразования и на металлических, и на полупроводниковых подложках.

В структурах Si/олиго- $\beta$ -нафтол/металл в качестве подложек использовался кремний как *p*-, так и *n*-типа проводимости (в статье приводятся данные по *n*-Si), ориентированные в кристаллической плоскости (100). Были созданы также контрольные сэндвич-структуры типа металл–полимер–металл. При изготовлении сэндвич-структур в качестве нижнего электрода, на который наносили полимерную пленку, использовалась медная пластинка, в качестве верхнего электрода — серебряная паста. В структурах Si/олиго- $\beta$ -нафтол/металл омический контакт к полимеру формировали серебряной

<sup>¶</sup> E-mail: Hasanli\_sh@rambler.ru

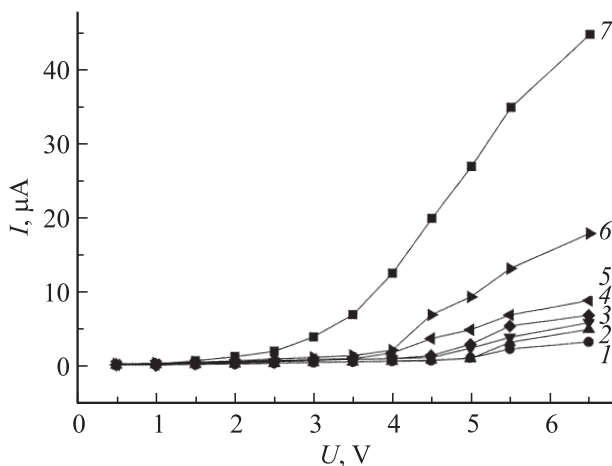
пастой для исключения температурного воздействия, неизбежного при пайке контактов.

Омические контакты на поверхность  $n$ -Si наносили испарением сплава Au + Sb в вакуумной установке УВН71-ПЗ до формирования структуры. Пленки олиго- $\beta$ -нафтола на металлических пластинах и на пластинах из кремния получали нанесением растворенного в специальном растворителе олиго- $\beta$ -нафтола. Пленки олиго- $\beta$ -нафтола были сплошными, однородными, темно-красного цвета и характеризовались планарной поверхностью с металлическим блеском. Качество и однородность полимерной пленки контролировались оптическими методами.

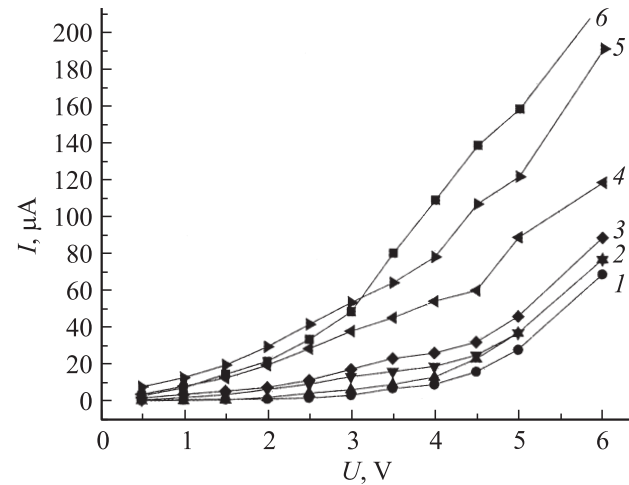
Для сушки образцов специальные температурные обработки не проводились. Сушка проводилась в течение нескольких часов при комнатной температуре в вакуумной установке УВН71-ПЗ, что было осуществимо из-за сильной летучести растворителя.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

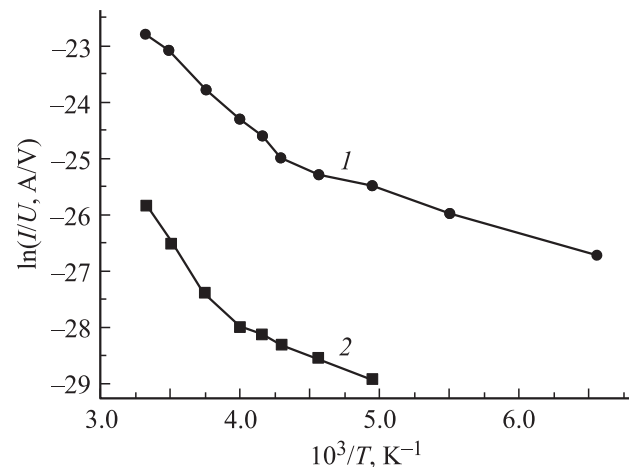
Для изучения особенностей механизмов переноса заряда на исследованных образцах были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) на постоянном токе. Измерения ВАХ были проведены в интервале температур  $T = 100\text{--}300\text{ K}$  в режимах прямого и обратного токов. Для этого к омическому контакту кремниевой подложки было приложено отрицательное (обратный ток) или положительное (прямой ток) смещение относительно верхнего металлического электрода. Установлено, что все исследуемые гетероструктуры обладают выпрямляющими свойствами. На рис. 1 и 2 приведены типичные ВАХ  $I(U)$ , измеренные при различных температурах, а на рис. 3 — температурные зависимости элект-



**Рис. 1.** Обратные ветви вольт-амперных характеристик гетероструктуры Si–полимер–металл при различных температурах  $T$ , К: 1 — 153, 2 — 183, 3 — 203, 4 — 223, 5 — 248, 6 — 258, 7 — 300.



**Рис. 2.** Прямые ветви вольт-амперных характеристик гетероструктуры Si–полимер–металл при различных температурах  $T$ , К: 1 — 153, 2 — 183, 3 — 203, 4 — 223, 5 — 248, 6 — 258.



**Рис. 3.** Зависимости электропроводности гетероструктур от обратной температуры при  $U = +3.5\text{ V}$  (1, прямые токи) и  $-3.5\text{ V}$  (2, обратные токи).

тропроводности, определенные из ВАХ. Из приведенных данных можно видеть следующее.

1) Зависимость величины тока через структуры от приложенного напряжения  $I = f(U)$  имеет нелинейный характер. Кроме этого, нелинейный характер ВАХ в областях обратных (рис. 1) и прямых токов (рис. 2) одинаков и сохраняется во всем диапазоне температур измерения. При этом прямые токи примерно на порядок превосходят обратные.

2) С ростом температуры ВАХ смещаются в область низких значений электрического поля.

3) Зависимости электропроводности от обратной температуры для прямых и обратных токов имеют экспоненциальный вид на отдельных участках, причем прямые и обратные ветви ВАХ различаются величиной энергии активации. Для соответствующих температурных интер-

Энергия активации при различных температурах

T, К	Энергия активации, эВ	
	обратная ветвь ВАХ	прямая ветвь ВАХ
248–300	0.25	–
203–248	0.13	–
223–300	–	0.19
153–203	–	0.09

валов из  $\ln(I/U) = f(1/T)$  были рассчитаны энергии активации (см. таблицу).

Отметим, что ВАХ структур металл–полимер–металл в отличие от гетероструктур с Si имеет почти линейный характер во всем диапазоне приложенных напряжений.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволяет предположить, что процесс переноса зарядов в исследованных образцах осуществляется несколькими механизмами. В частности, согласно многочисленным работам [3–5,12–14], такими механизмами могут быть термоэлектронная эмиссия Шоттки в области высоких температур, а также туннельная эмиссия зарядов в области низких температур и высоких полей.

Для подтверждения выдвинутых предположений были построены зависимости  $\ln(I/T^2) = f(10^3/T)$  (рис. 4) при напряжениях  $U = 4.5$  и  $6.5$  В, из которых видно, что при высоких температурах (220–300 К) ток через образец в основном определяется термоэлектронной эмиссией Шоттки (с ростом температуры величина тока увеличивается):

$$J = AT^2 \exp \left[ \frac{-e(\phi_0 - \sqrt{eE/4\pi\epsilon\epsilon_0})}{kT} \right], \quad (1)$$

где  $J$  — плотность тока,  $A$  — постоянная Ричардсона,  $\phi_0$  — высота барьера,  $E$  — напряженность электрического поля,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  —

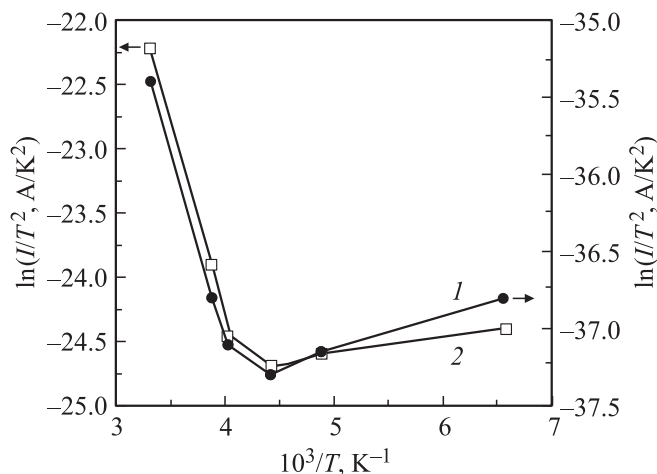


Рис. 4. Зависимости  $I/T^2$  от  $10^3/T$  для обратного тока при напряжениях  $U = 4.5$  (1) и  $6.5$  В (2).

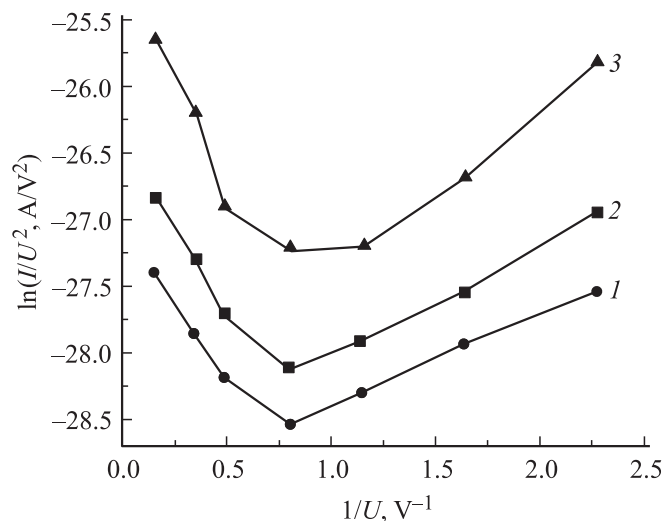


Рис. 5. Зависимости  $\ln(I/U^2)$  от  $1/U$  для прямого тока при различных температурах  $T, K$ : 1 — 153, 2 — 183, 3 — 203.

электрическая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $e$  — заряд электрона.

Высота барьера, определенная из рис. 4, для обратных токов равна 0.27 эВ при напряжении 4.5 В и 0.23 эВ при напряжении 6.5 В. Видно, что значения высоты барьеров хорошо коррелируют со значениями энергии активации, приведенными в таблице. Уменьшение энергии активации с увеличением приложенного напряжения, по-видимому, связано с увеличением полевой добавки в формуле (1).

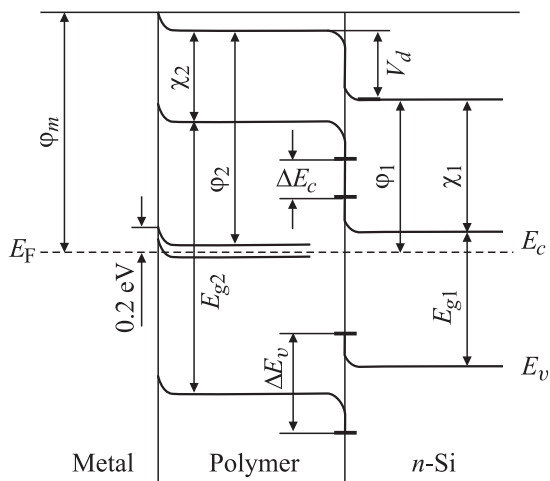
Как было сказано выше, в области низких температур и больших электрических полей ( $E > 10^6$  В/см) доминирующей составляющей тока является ток, обусловленный туннелированием, который описывается формулой Фаулера–Нордгейма:

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

где  $m^*$  — эффективная масса носителей заряда,  $\phi_b$  — высота барьера.

Чтобы подтвердить данное предположение, для прямых ветвей ВАХ были построены зависимости  $\ln(I/U^2) = f(1/U)$  (см. рис. 5) для разных температур и были определены высоты потенциальных барьеров по формуле (2). Высоты барьеров, определенные по формуле (2), имеют довольно низкие значения: 0.0035 и 0.0015 эВ при  $T = 130$  и  $195$  К соответственно.

Экспериментальные результаты могут быть объяснены следующим образом. В исследуемых структурах в качестве проводящего слоя использован широкозонный полимер (ширина запрещенной зоны  $E_g = 2.2$  эВ), что не позволяет однозначно объяснить полученные значения энергий активации надбарьерным переносом заряда, поскольку в таком случае высота барьера должна была бы изменяться в пределах 1–2 эВ. Очевидно, барьеры формируются на границах полимер–полупроводник и металл–полимер (рис. 6). Так как проводящим слоем



**Рис. 6.** Энергетическая диаграмма структуры полупроводник–полимер–металл.  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — энергии электронного сродства полупроводника и полимера;  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_m$  — работы выхода полупроводника, полимера и металла;  $E_{g1}$ ,  $E_{g2}$  — энергии запрещенных зон полупроводника и полимера;  $V_d$  — диффузионный потенциал,  $E_c$ ,  $E_v$  — края зоны проводимости и валентной зоны.

в рассматриваемых структурах является широкозонный полимер, высота барьера на границе металл–полимер будет определяться энергетическим интервалом между уровнем Ферми металлического электрода и положением ловушечных уровней, образующихся вблизи середины запрещенной зоны полимера. По зоне ловушечных уровней и происходит перенос заряда.

Появление ловушечных уровней, по всей вероятности, обусловлено тем, что избыточный заряд в полимере, возникающий в результате инжекции из электродов, может создавать глубокие состояния по механизму, описанному в [14,15]. Взаимодействие инжектированного заряда с макромолекулой полимера, в свою очередь, может привести 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 работы [16]. Согласно работе [12], при низких температурах доминирующим механизмом, возможно, является прыжковая проводимость носителей по ловушечным состояниям вблизи уровня Ферми.

Зонная энергетическая диаграмма структуры металл/олиго- $\beta$ -нафтол/Si, построенная по модели Андерсона, приведена на рис. 6. Из-за того что ширины запрещенных зон полупроводника ( $E_{g1} = 1.1$  эВ) и полимера ( $E_{g2} = 2.2$  эВ) сильно различаются, должны иметь место разрывы краев зоны проводимости и валентной зоны ( $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$ ). В результате контакта полимера и полупро-

водника из-за перемещения электронов из полупроводника в полимер происходит выравнивание уровней Ферми  $E_F$ . В свою очередь, образование пространственных зарядов вблизи границы раздела приводит к изгибу зон и является начальной стадией формирования электростатического потенциального барьера. Слой объемного заряда целиком находится в области полимерного материала.

## 4. Заключение

Проведено исследование механизмов проводимости в гетероструктурах Si/олиго- $\beta$ -нафтол/металл. На основе полученных результатов особенности переноса заряда в исследованных образцах можно объяснить в рамках моделей эмиссии Шоттки при высоких температурах и полевой туннельной эмиссии при больших напряжениях, прыжкового переноса по ловушечным уровням. При этом разные механизмы переноса заряда работают в разных температурных интервалах и при различных значениях напряженности электрического поля.

## 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] А.М. Бунаков, А.Н. Лачинов, Р.Б. Салихов. *ЖТФ*, **73** (5), 104 (2003).
- [3] В.М. Архангородский, Г.Е. Гук, А.М. Ельяшевич. *ДАН СССР*, **309** (3), 603 (1989).
- [4] F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara. *J. Appl. Phys.*, **54**, 3255 (1983).
- [5] C. Chang, D. Brown, A.J. Heeger. *J. Appl. Phys.*, **73** (10), 5177 (1993).
- [6] Е.Г. Гук, М.Е. Левинштейн, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, С.Л. Румянцев. *ФТТ*, **39** (4), 778 (1997).
- [7] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schütz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci. *Nature*, **431** (7011), 963 (2004).
- [8] A. Salleo, T.W. Chen, A.R. Völkel, Y. Wu, P. Liu, B.S. Ong, R.A. Street. *Phys. Rev. B*, **70**, 115 311 (2004).
- [9] А.А. Байрамов, Н.Н. Мурсакулов, Н.А. Сафаров, Х.М. Мамедова, Б.А. Мамедов, И.Д. Ахмедов. *Хим. проблемы (Баку)*, № 4, 751 (2007).
- [10] А.А. Байрамов, Н.Н. Мурсакулов, Ш.М. Hasanly, Н.Н. Абдулзаде. *Proc. V Int. Conf. „Actual Problems of Physics“ (Baku, 2008)*.
- [11] А.А. Байрамов, Н.Н. Мурсакулов, Н.А. Сафаров, Н.М. Мамедова, В.А. Мамедов. *Физика (Баку)*, **XIV** (1), 10 (2008).
- [12] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, Р.Г. Рахмеев. *ФТП*, **41** (10), 1182 (2007).
- [13] Х.С. Валеев, В.Б. Квасков. *Нелинейные металлоксидные полупроводники* (М., Энергоиздат, 1983).
- [14] С.В. Duke, T.J. Fabish. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 1075 (1976).
- [15] М.Э. Борисова, В.П. Рымша. *Изв. вузов. Физика*, вып. 1, 3 (2008).
- [16] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. *ЖЭТФ*, **129** (3), 1 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

## Features of conductivity mechanisms in Si/oligo- $\beta$ -naphthol/metal heterostructures

*Sh.M. Hasannli, N.N. Mursakulov, U.F. Samedova, N.N. Abdulzade, B.A. Mamedov, R.K. Guseynov\**

Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

\* Gandja State University,  
AZ-2000 Gandja, Azerbaijan

**Abstract** In Si/polymer/metal heterostructures, where oligo- $\beta$ -naphthol was used as polymer, the conductivity mechanisms have been investigated. From the results obtained it is possible to explain the features of charge transfer within the framework of models of the hopping transfer via trap levels, Schottky emission and field tunnel emission. Different mechanisms of charge transfer occur in different temperature intervals and at different electric fields.