

مشخصات الکتریکی نیمه رسانای از نوع Au/ClMgPc/Au

عزت‌الله حاج امینی: دانشگاه شهید رجایی

چکیده

در این مقاله اندازه‌گیری‌های طیف نگاری در محدوده فرکانس ۱۰ KHz تا MHz ۴ در دماهای مختلف برای احساسگرهای نیمه‌رسانا و لایه نازک Au/ClMgPc/Au گزارش شده است. تغییرات رسانایی الکتریکی (a.c) به دست آمده با فرکانس زاویه‌ای (ω) به صورت تابع n تغییر می‌کند. توان n در فرکانس‌های بالا با تقریب خوبی برابر یک است. اندازه‌گیری‌ها در این تجربه مکانیزم رسانایی الکتریکی در دماهای پائین و فرکانس‌های بالا در این لایه نازک نیمه‌رسانا از مدل هوپینگ (Hopping) پیروی می‌کند. تغییرات گاف انرژی (فاصله نوار رسانش و ظرفیت) به صورت تابعی از درجه حرارت و فرکانس مورد مطالعه قرار گرفته است. توزیع نمایی ترازهای انرژی تحت عنوان ناخالصی سطوح و همچنین تراز انرژی با انرژی $eV = 0.005 \pm 0.008$ در این تحقیق شناسایی شده است. ظرفیت خازن Au/ClMgPc/Au و اطلاعات مربوط به ضریب اتلاف ($\tan\delta$) در قالب مدل گاسوامی (Goswami) [۱۰] در این تحقیق مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است.

مقدمه

در دهه اخیر نیمه رساناهای آلی از نوع Metal phthalocyanines (Mpc's) با توجه به کاربرد آنها در ساخت احساسگرهای گازی و سلول‌های خورشیدی مورد توجه خاص محققان قرار گرفته است. مشخصات الکتریکی (d.c) Mpc's در دو حالت تک بلور و لایه نازک بررسی شده است [۱، ۲، ۳، ۴، ۵]. نیمه‌رساناها لایه نازک (Mpc's) در ولتاژ‌های پائین از قانون رسانایی الکتریکی اهمی پیروی می‌کند. در حالی که در ولتاژ‌های بالا، رسانایی الکتریکی با استفاده از نوارهای انرژی که در میان نوارهای انرژی نیمه رساناهای محدود شده‌اند، صورت می‌گیرد. رسانایی الکتریکی (a.c) در نمونه‌های مختلف (ZnPc, MPc's) (CuPc, MgPc) همواره از تابع n پیروی می‌کند، به طوری که فرکانس زاویه‌ای و توان n کوچکتر یا مساوی یک است ($n \leq 1$) [۶، ۷، ۸، ۹].

رفقار نیمه‌رساناها در این حالت از مکانیزم رسانایی الکتریکی هوپینگ پیروی می‌کند. نتایج به دست آمده در این زمینه، به طور کلی به مطالعه داده‌های d.c بستگی دارد. منظور از داده‌های d.c مشخصات جریان الکتریکی بر حسب درجه حرارت و همچنین جریان الکتریکی بر حسب ولتاژ است و نتایج به دست آمده در رابطه با ایجاد شرایط آزمایش‌های مربوط است. اخیراً مطالعات گسترده‌ای برای تعیین مکانیزم رسانایی

الکتریکی اجسام در شرایط متفاوت انجام می‌گیرد. در این تحقیق رسانای الکتریکی بر حسب درجه حرارت برای شناسائی ساختار الکترونیکی ClMgPc انجام شده است.

آزمایش

حسگرهای لایه نازک Au/ClMgPc/Au با استفاده از روش تبخیرگرمایی و در شرایط خلاء 10^{-4} mbar روی زیر لایه‌های کاملاً تمیز شده شیشه‌ای ساخته شده‌اند. زیر لایه‌ها در طی زمان تبخیر در دمای ثابت (دمای اتاق) نگهداشته می‌شوند. ClMgPc به روش زیر در آزمایشگاه تهیه شده است.

۴۰ گرم MgCl_3 ، ۱۰ گرم phthalonitrile ، $200 \text{ میلی لیتر quinoline}$ در 500 کلوین به مدت ۲ ساعت با یکدیگر کاملاً مخلوط می‌کنیم. سپس ماده به دست آمده را از صافی عبور می‌دهیم و آن را با استفاده از تولوئین، تتراکلریدکربن و آستون کاملاً می‌شویم و محصول به دست آمده را در 390 کلوین خشک می‌کنیم تا برای تبخیر آمده شود. آهنگ تبخیر 1 nms^{-1} است و ضخامت در طی لایه نشانی با استفاده از شمارنده بلور کوارتز انجام می‌شود. تمام اندازه‌گیری‌ها در این آزمایش بر روی لایه‌های نازک ۱ تا 2 میکرومتر انجام شده است. آهنگ تبخیر 1 nms^{-1} و ضخامت لایه طلا 200 nm است.

استفاده از محفظه‌ای فولادی خاص، شرایط اندازه گیری‌های الکتریکی در محدوده وسیعی از دما را میسر می‌سازد. حسگرها به منبع گرمایی مناسب و از نوع (Minco HK-۹۱۳) وصل شدند. درجه حرارت حسگرها با تقریب $1/0.1 \pm \text{کلوین}$ با استفاده از ترموموکوپل کروم - آلمینیوم اندازه‌گیری شد. ظرفیت، رسانای الکتریکی و ضریب اتلاف ($\tan\delta$) در محدوده KHz ۱۰ تا MHz ۴ با استفاده از یک فرکانس سنج مدل ۴۲۷۵ ALCZ (Hewlett - packard)

مباحث تئوري

حالت یک ماده را می‌توان توسط مکانیزم‌های مختلف مورد بررسی قرار داد، از جمله ضریب گزردگی

الکتریکی $(\epsilon(\omega))$ که به این شکل بیان شده است:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left[1 + \sum_k \chi_k(\omega) \right] = \epsilon_1(\omega) - j\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

علامت جمع روی χ به وسیله اندیس k مشخص شده است و ϵ معرف ضریب گزردگی الکتریکی در خلاء است و $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ به ترتیب مؤلفه‌های حقیقی و موهمی ضریب گزردگی هستند و $\chi(\omega)$ پذیر رفتاری الکتریکی است. به طوری که:

$$\chi_2(\omega) = \chi_1(\omega) - j\chi_1(\omega)$$

قسمت‌های حقیقی و موهمی پذیر رفتاری الکتریکی هستند. ضریب گزردگی الکتریکی بر حسب $\chi(\omega)$

برای هر نوع مکانیزم رسانای الکتریکی به صورت زیر انتخاب می‌شود:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\circ} [\chi(\omega) + 1] = \epsilon_1 - j\epsilon_2 \quad (2)$$

به طوری که χ تنها یک فرآیند قطبش را مشخص خواهد کرد، مؤلفه‌های حقیقی و موهومی ضریب گذرهی با روابط زیر داده می‌شوند.

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_{\circ} [1 + \chi_1(\omega)] \quad (3)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{\circ} \chi_2(\omega) \quad (4)$$

در حالی که احساسگرهای لایه نازک به طور موازی در مدار قرار بگیرند، امپدانس مدار به صورت زیر

معرفی می‌شود:

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega CR} + r = \frac{R + r(1 + \omega^2 R^2 C^2)}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - j \frac{\omega^2 R^2 C^2}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (5)$$

با توجه به تئوری ارائه شده به وسیله گاسوامی [۱۰] یک مدار سری معادل یک خازن ساده و یک مقاومت می‌تواند به صورت زیر تعریف شود:

$$R_s + \frac{1}{j\omega C_s} \quad \text{یا} \quad R_s - j \frac{1}{\omega C_s} \quad (6)$$

که R_s و C_s به ترتیب معرف مقاومت سری معادل و ظرفیت خازن سری معادل است از قسمت‌های حقیقی و موهومی معادلات بالا (۵) و (۶) داریم.

$$C_s = \frac{1 + \omega^2 R^2 C^2}{\omega^2 R^2 C^2} = (1 + D^2)C \quad (7)$$

$$R_s = \frac{R + r(1 + \omega^2 R^2 C^2)}{1 + (\omega^2 R^2 C^2)} = r + \frac{D^2}{1 + D^2} R \quad (8)$$

به طوری که $D = \frac{1}{\omega RC}$ است، چون ضریب $(\tan \delta)$ به وسیله $\omega C_s R_s$ داده می‌شود، داریم:

$$\tan \delta = \frac{\omega(1 + \omega^2 R^2 C^2)[R + r(1 + \omega^2 R^2 C^2)]}{(\omega^2 R^2 C)(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad (9)$$

$$= \frac{1}{\omega RC} + \frac{r}{\omega R^2 C} + \omega r C = D(1 + \frac{r}{R}) + \omega r C$$

بنابراین ضریب افت بر حسب پارامترهای ω, R, C, r بیان می‌شود.

حال با مشتق‌گیری از ضریب افت $(\tan \delta)$ بر حسب ω معادله (۹) به معادله زیر تبدیل می‌شود:

$$\tan' \delta_{\omega} = -\frac{r}{\omega^2 R^2 C} - \frac{1}{\omega^2 RC} + r C \quad (10)$$

و مشتق دوم به صورت زیر است:

$$\tan'' \delta_{\omega} = \frac{2r}{\omega^3 R^2 C} + \frac{2}{\omega^3 RC} \quad (11)$$

$\tan'' \delta$ برای تمام مقادیر ω, R, C, r مثبت است، بنابراین $\tan \delta$ باید حداقل از یک مقدار کمینه عبور کند و

این زمانی اتفاق می‌افتد که معادله (۱۰) صفر شود. یعنی وقتی

$$rC = \frac{r}{\omega^2 R^2 C} + \frac{1}{\omega^2 RC} = \frac{1}{\omega^2 RC} (1 + \frac{r}{R}) \quad (12)$$

چون $r < R$ در تمام حالت‌ها داریم $rC = \frac{1}{\omega^2 RC}$ ، بنابراین یک حداقل افت در یک فرکانس معین داده می‌شود که به وسیله رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\omega_{\min} = \sqrt{\frac{1}{rRC^2}} \quad (13)$$

وقتی $r > \frac{1}{\omega^2 C}$ یا $\omega < \frac{r}{RC}$ باشد، برای تمام حالت‌ها، معادله ۹ به صورت زیر تقلیل می‌یابد:

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega RC} + \omega r C = (D + \omega r C) \quad (14)$$

در حالی که ω کوچک باشد $\omega r C$ بسیار کوچک‌تر است، و بنابراین داریم:

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega RC} = D \quad (15)$$

و اگر ω بزرگ باشد $\frac{1}{\omega RC}$ معمولاً از $\omega r C$ بسیار کوچک‌تر است، و بنابراین داریم:

$$\tan \delta = \omega r C \quad (16)$$

بنابراین معادلات (۱۵) و (۱۶) هر دو معرف ضریب اتلاف ($\tan \delta$) اند، به گونه‌ای که در معادله ۱۵ ضریب اتلاف با ω نسبت عکس، و در معادله ۱۶ ضریب افت با ω نسبت مستقیم دارد.

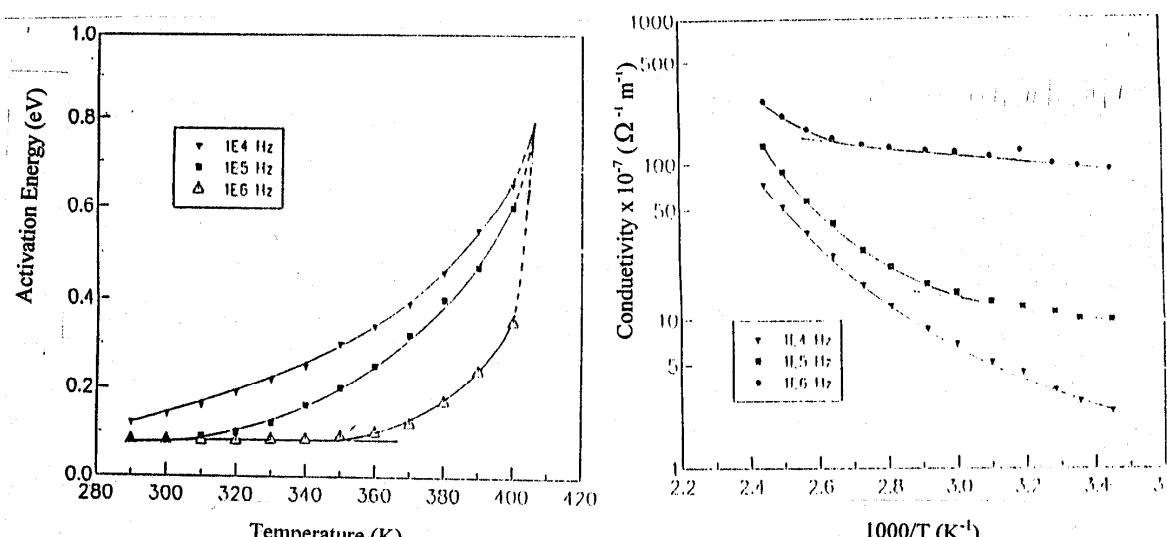
نتایج

۱ - رسانای الکتریکی

در شکل ۱ منحنی نمایش (E_g) بر حسب T رسم شده است. نتایج به دست آمده در شکل ۱ نشان می‌دهد که گاف انرژی در محدوده درجه حرارت ۲۹۰-۳۲۰ کلوین تقریباً ثابت می‌ماند و در درجه حرارت‌های بالاتر به طور نمایی افزایش می‌یابد. برای فرکانس‌های KHz ۱۰۰ و MHz ۱ گاف انرژی به صورت نمایی با افزایش دما روی تمام مقادیر افزایش می‌یابد. وقتی منحنی گاف انرژی در شکل ۱ برای درجه حرارت‌های بالاتر رسم می‌شود منحنی‌ها در یک نقطه به هم می‌رسند. (به صورت خط چین نشان داده شده است) همگرایی منحنی‌های گاف انرژی به سمت eV ± 0.04 میل می‌کند. تغییرات نمایی E_g با افزایش دما بستگی به توزیع نمایی ترازهای انرژی ماده دارد. عموماً گاف انرژی برای رسانایی الکتریکی در اکثر نیمه هادی‌های الی (MPc's) در حدود $eV / 0.08$ گزارش شده است. در چهارچوب تئوری نواری گاف انرژی $E_v - E_F$ می‌باشد. به طوری که به ترتیب معرف انرژی باند فرمی و باند ظرفیت می‌باشند [۱]، [۲]، [۴].

در حالی که تئوری نواری انرژی به عنوان چهارچوب رسانای الکتریکی در احساسگرهای Au/ClMgPc/Au در حالی که تئوری نواری انرژی به عنوان چهارچوب رسانای الکتریکی در احساسگرهای Au/ClMgPc/Au در نظر گرفته شود گاف انرژی $E = 4 \text{ eV} \pm 0.8$ با افزایش درجه حرارت تا حدود 10^4 کلوین همواره ثابت می‌ماند(شکل ۱). در درجه حرارت‌های پایین و فرکانس KHz 100 و MHz 1 مکانیزم رسانای الکتریکی از مدل هوپینگ پیروی می‌کند. این مدل در درجه حرارت‌های پایین‌تر از درجه حرارت انتقال ($T < 300\text{K}$) برای انواع MgPc از جمله $\text{MPC}'s$ ZnPc ، CuPc ، PbPc [۱] گزارش شده است. شکل ۱ معرف این است که رسانای الکتریکی در ClMgPc برای درجه حرارت‌های کمتر از 310 کلوین و فرکانس KHz 100 همچنین درجه حرارت‌های کمتر از $k = 300$ و فرکانس MHz 1 از مدل هوپینگ پیروی می‌کند.

برای کسب اطلاعات بیشتر منحنی نمایش رسانای الکتریکی بر حسب فرکانس اعمال شده برای Au/ClMgPc/Au در درجه حرارت‌های ثابت در شکل ۲ رسم شده است. در فرکانس‌های پایین و درجه حرارت‌های بالاتر از 320 کلوین منحنی نمایش رسانای الکتریکی (σ) بر حسب فرکانس (P_F) مشخصات فیزیکی حسگر ClMgPc را معرفی می‌کند. در فرکانس‌های پایین شب منحنی نمایش σ بر حسب $\ln f$ تقریباً برابر $1/0.1$ می‌باشد. با افزایش فرکانس شب منحنی نمایش ($\sigma = \ln f - \ln n$) افزایش می‌یابد و حداقل به مقدار ثابت $1/0.1$ می‌رسد. افزایش شب منحنی نمایش $\sigma = \ln f - \ln n$ با افزایش فرکانس می‌تواند در رابطه با غالب شدن مکانیزم رسانای الکتریکی هوپینگ باشد، درحالی که رسانای الکتریکی از مدل هوپینگ پیروی کند همواره رسانای الکتریکی (σ) متناسب است با فرکانس اعمال شده f^n . به طوری که توان n برابر با $1/0.1$ است. همچنان که ملاحظه می‌شود رسانای الکتریکی مستقل از درجه حرارت است. در نیمه رساناهایی که ساختار بلوری منظم ندارند نیز رابطه متناسب بودن رسانای الکتریکی با فرکانس $f^n \propto \sigma$ برقرار است [۱۱، ۱۲].



شکل ۲- منحنی نمایش تغییرات گاف انرژی بر حسب درجه حرارت در فرکانس‌های مختلف

شکل ۱- منحنی نمایش هدایت الکتریکی بر حسب $1/T$ برای فرکانس‌های مختلف

۲- ظرفیت خازن

نمایش ظرفیت خازن بر حسب فرکانس در شکل ۳ معرفی شده است. در درجه حرارت‌های بالا ظرفیت خازن با فرکانس تغییر می‌کند در صورتی که در درجه حرارت‌های پایین این تغییرات کمتر است. در درجه حرارت‌های بالا با افزایش فرکانس ظرفیت خازن Au/CIMgPc/Au به شدت کاهش می‌یابد که در شکل ۳ نشان داده شده است. با استفاده از یک مدل مدار معادل برخی از مشخصات ظرفیت خازن یک سیستم اتصال فلز، دی‌الکتریک با اتصال اهمی را پیش‌بینی کردند. آنها فرض کردند که هر سیستم خازنی یک ظرفیت C ، یک مقاومت R به علت لایه نازک دی‌الکتریک مربوط به خازن که موازی با ظرفیت C خازن است و یک مقاومت سری r که مربوط به سیم‌های رابط می‌باشد. بر طبق این مدل ظرفیت خازن C_s و مقاومت معادل سری R_s به وسیله معادلات ۱۸ و ۱۹ معرفی می‌شوند.

$$C_s = C + \frac{1}{\omega^2 R^2 C} \quad (17)$$

$$R_s = r + \frac{R}{\omega^2 R^2 C^2 + 1} \quad (18)$$

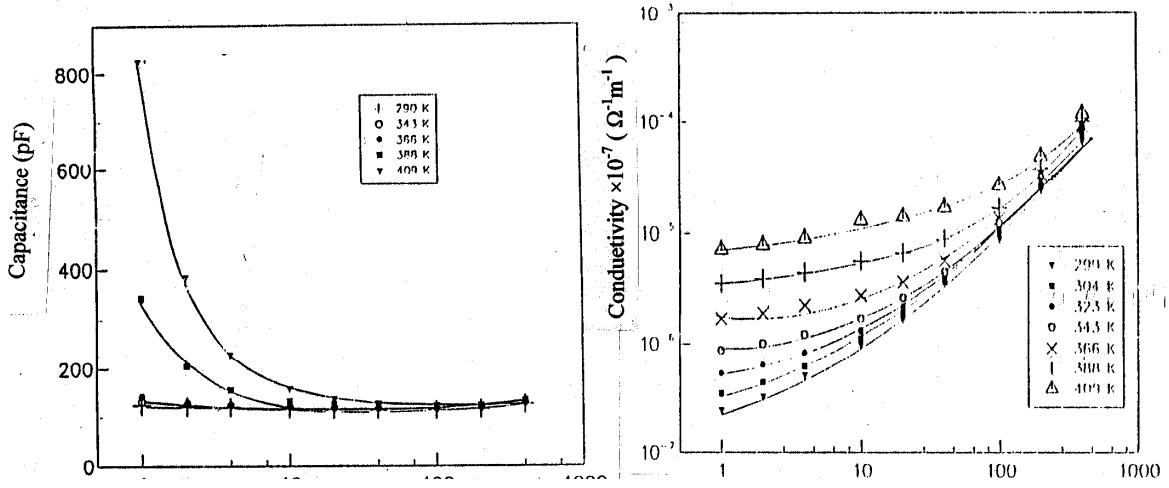
داده‌هایی به دست آمده در منحنی نمایش شکل ۳ مربوط به ظرفیت با مدل پیشنهادی گاسوامی مطابقت دارد.

با توجه به معادله ۱۷، C_s باید با افزایش R کاهش یابد و ظرفیتی برابر $2PF \pm 121$ را با توجه به شکل ۳

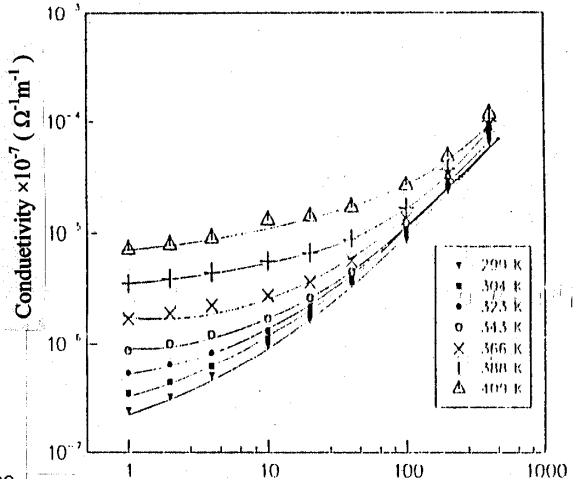
در همه حرارت‌ها معرفی می‌کند.

شکل ۴ منحنی نمایش R بر حسب $\frac{1}{T}$ را معرفی می‌کند در حالی که داریم: $R = R_0 e^{E_g / KT}$ در این رابطه R

معرف مقدار ثابت مقاومت می‌باشد در حالتی که $\frac{1}{T} = 0$ و E_g معرف گاف انرژی است. با استفاده از منحنی نمایش شکل ۴ می‌توان گاف انرژی را محاسبه کرد به طوری که $E_g = 0.02eV \pm 0.032$ است، این مقدار با نتایج به دست آمده برای CuPc و ZnPc [۶] و [۹] بسیار نزدیک است.



شکل ۴- تغییرات ظرفیت بر حسب فرکانس در درجه حرارت‌های مختلف



شکل ۳- منحنی تغییرات هدایت الکتریکی بر حسب فرکانس در درجه حرارت‌های مختلف

نتیجه‌گیری

حسگر‌های لایه نازک برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی در محدوده فرکانس 10 KHz تا 4 MHz در درجه حرارت‌های مختلف ساخته شده است. مکانیزم رسانایی الکتریکی در این حسگرها Au/ClMgPc/Au وابسته به درجه حرارت و فرکانس اعمال شده است. در این تحقیق مشخص شده است که مکانیزم رسانایی الکتریکی در درجه حرارت‌های پایین و فرکانس‌های بالا عمدتاً از مدل رسانایی الکتریکی هوپنگ پیروی می‌کند در صورتی که در درجه حرارت‌های بالا و فرکانس‌های پایین مدل نواری انرژی غالب است. ظرفیت با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد و با افزایش درجه حرارت افزایش پیدا می‌کند. این نتیجه با مدل گاسوامی که دارای اتصال اهمی است مطابقت کامل دارد.

References

1. A. Ahmad and R.A. Collins, J. thin Solid Films 217 75 (1992).
2. D.F. Barbe and C.R. Westgate, J. Chem. Phys. Solids 52 4046 (1970).
3. A. K. Hassan and R.A. Gould, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 1162 (1989).
4. A. K. Abass, R. A. Collins and A. Krier, J. phys. Chem. Solids 54 375 (1993).
5. A. Sussman, Appl. Phys. 38 2784 (1967).
6. A. M. Saleh, R. A. Gould and A. K. Hassan, Phys. Stat. Sol. 139 (1993).
7. Yu. A. Vidadi, L. D. Rozenshtein and Cistyakov, Soviet Phys. Solid State 11 173 (1969).
8. S. A. James, A. K. Ray and S. Silver Phys. Stat Sol. (a) 129 435 (1992).
9. R. A. Gould and A. K. Hassan Thin Solid Films 223 334 (1993).
10. A. Goswami and A. P. Goswami, Thin Solid Films 16 175 (1973).
11. N. F. Mott and E.A. Davis Electronic processes in Non-Crystalline Materials, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford (1979) 225.
12. Yu. A. Vidadi, K. Sh. Kocharli, B. Sh. Barkhalov and S.A. Sadreddinov, Phys. Stat. Sol. (a) 34, K77 (1976).