

## مشخصات الکتریکی نیمه رسانای از نوع Au/CIMgPc/Au

عزت‌اله حاج امینی: دانشگاه شهید رجایی

### چکیده

در این مقاله اندازه‌گیری‌های طیف نگاری در محدوده فرکانس ۱۰ KHz تا ۴ MHz در دماهای متفاوت برای احساسگرهای نیمه‌رسانا و لایه نازک Au/CIMgPc/Au گزارش شده است. تغییرات رسانایی الکتریکی (a.c) به دست آمده با فرکانس زاویه‌ای ( $\omega$ ) به صورت تابع  $\omega^n$  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 هاپینگ (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  $eV \pm 0.08$  در این تحقیق شناسایی شده است. ظرفیت خازن Au/CIMgPc/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 (Mpc's) Metal phthalocyanies 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]. نیمه‌رساناهای لایه نازک (Mpc's) در ولتاژهای پائین از قانون رسانایی الکتریکی اهمی پیروی می‌کنند. در حالی که در ولتاژهای بالا، رسانایی الکتریکی با استفاده از نوارهای انرژی که در میان نوارهای انرژی نیمه رساناها محدود شده‌اند، صورت می‌گیرد. رسانایی الکتریکی (a.c) در نمونه‌های متفاوت (MPC's): (ZnPc, CuPc, MgPc) همواره از تابع  $\omega^n$  پیروی می‌کند، به طوری که  $\omega$  فرکانس زاویه‌ای و توان n کوچکتر یا مساوی یک است ( $n \leq 1$ ) [۶]، [۷]، [۸]، [۹].

رفتار نیمه‌رساناها در این حالت از مکانیزم رسانایی الکتریکی هاپینگ 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 رسانائی الکتریکی برحسب درجه حرارت برای شناسائی ساختار الکترونیکی CIMgPc انجام شده است.

### آزمایش

حسگرهای لایه نازک Au/CIMgPc/Au با استفاده از روش تبخیر گرمایی 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. CIMgPc به روش زیر در آزمایشگاه تهیه شده است.

۴۰ گرم phthalonitrile ، ۱۰ گرم  $MgCl_3$  ، ۲۰۰ میلی‌لیتر quinoline در ۵۰۰ 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 استون کاملاً می‌شوئیم و محصول به دست آمده را در ۳۹۰ کلوین خشک می‌کنیم تا برای تبخیر آماده شود. آهنگ تبخیر  $1 \text{ nms}^{-1}$  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 ۲ میکرومتر انجام شده است. آهنگ تبخیر  $1 \text{ nms}^{-1}$  و ضخامت لایه طلا ۲۰۰ nm است.

استفاده از محفظه‌ای فولادی خاص، شرایط اندازه‌گیری‌های 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  $\pm 0.1$  کلوین با استفاده از ترموکوپل کروم - آلومینیوم اندازه‌گیری شد. ظرفیت، رسانائی الکتریکی و ضریب اتلاف ( $\tan \delta$ ) در محدوده ۱۰ KHz تا ۴ MHz با استفاده از یک فرکانس سنج (Hewlett - packard) مدل ۴۲۷۵ ALCZ اندازه‌گیری شدند.

### مباحث تنوری

حالت یک ماده را می‌توان توسط مکانیزم‌های مختلف مورد بررسی قرار داد، از جمله ضریب گذردهی الکتریکی  $\epsilon(\omega)$  که به این شکل بیان شده است:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \left[ 1 + \sum \chi_k(\omega) \right] = \epsilon_1(\omega) - j\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

علامت جمع روی  $\chi$  به وسیله اندیس  $k$  مشخص شده است و  $\epsilon_0$  معرف ضریب گذردهی الکتریکی در خلاء است و  $\epsilon_1(\omega)$  و  $\epsilon_2(\omega)$  به ترتیب مؤلفه‌های حقیقی و موهومی ضریب گذردهی هستند و  $\chi(\omega)$  پذیر رفتاری الکتریکی است. به طوری که:

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

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

براي هر نوع مكانيزم رسانائي الكتريكي به صورت زير انتخاب مي‌شود:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 [\chi(\omega) + 1] = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2 \quad (2)$$

به طوري كه  $\chi(\omega)$  تنها يك فرآيند قطبش را مشخص خواهد كرد، مؤلفه‌هاي حقيقي و موهومي ضريب گذردهي با روابط زير داده مي‌شوند.

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_0 [1 + \chi_1(\omega)] \quad (3)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_0 \chi_2(\omega) \quad (4)$$

در حالي كه احساسگرهاي لايه نازك به طور موازي در مدار قرار بگيرند، امپدانس مدار به صورت زير معرفي مي‌شود:

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

با توجه به تئوري ارائه شده به وسيله گاسوامي [10] يك مدار سري معادل يك خازن ساده و يك مقاومت مي‌تواند به صورت زير تعريف شود:

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

كه  $C_s$  و  $R_s$  به ترتيب معرف مقاومت سري معادل و ظرفيت خازن سري معادل است از قسمت‌هاي حقيقي و موهومي معادلات بالا (5) و (6) داريم.

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

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

به طوري كه  $D = \frac{1}{\omega RC}$  است، چون ضريب افت  $(\tan \delta)$  به وسيله  $\omega C_s R_s$  داده مي‌شود، داريم:

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

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

بنابراين ضريب افت برحسب پارامترهاي  $r, C, R, \omega$  بيان مي‌شود.

حال با مشتق‌گيري از ضريب افت  $(\tan \delta)$  برحسب  $\omega$  معادله (9) به معادله زير تبديل مي‌شود:

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

و مشتق دوم به صورت زير است:

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

$\tan'' \delta$  براي تمام مقادير  $r, C, R, \omega$  مثبت است، بنابراين  $\tan \delta$  بايد حداقل از يك مقدار كمينه عبور كند و

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

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

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

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

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

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

در حالی که  $\omega$  کوچک باشد  $\omega r C \gg \frac{1}{\omega RC}$ ، در این صورت داریم:

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

و اگر  $\omega$  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 گونه ای که در معادله ۱۵ ضریب اتلاف با  $\omega$  نسبت عکس، و در معادله ۱۶ ضریب افت با  $\omega$  نسبت مستقیم دارد.

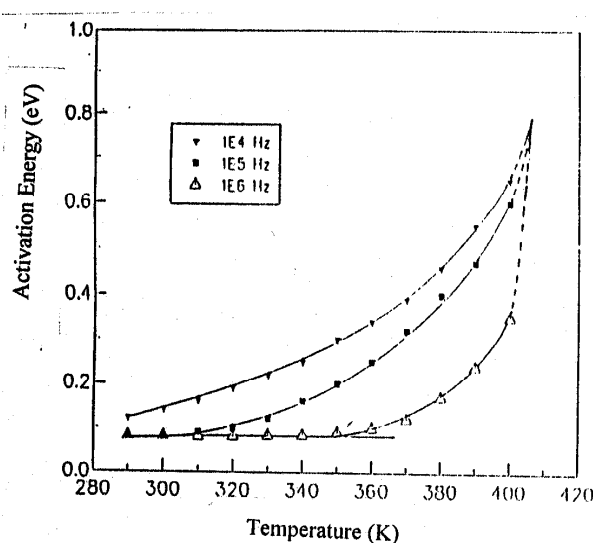
## نتایج

### ۱ - رسانایی الکتریکی

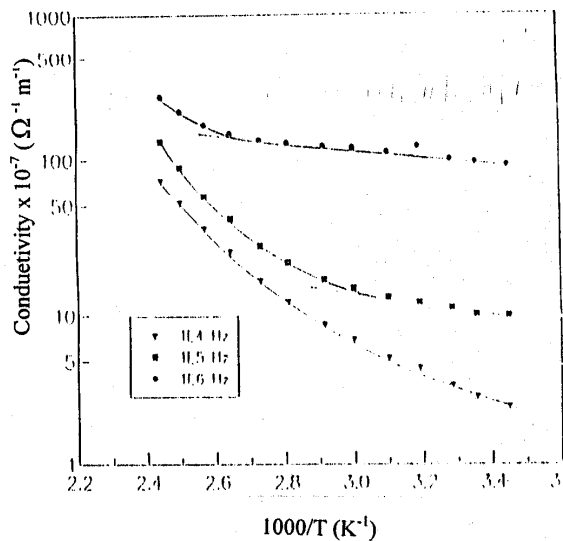
در شکل ۱ منحنی نمایش ( $E_g$ ) بر حسب T رسم شده است. نتایج به دست آمده در شکل ۱ نشان می دهد که گاف انرژی در محدوده درجه حرارت ۲۹۰-۳۲۰ کلوین تقریباً ثابت می ماند و در درجه حرارت های بالاتر به طور نمایی افزایش می یابد. برای فرکانس های ۱۰۰ KHz و ۱ MHz گاف انرژی به صورت نمایی با افزایش دما روی تمام مقادیر  $\sigma$  افزایش می یابد. وقتی منحنی گاف انرژی در شکل ۱ برای درجه حرارت های بالاتر رسم می شود منحنی ها در یک نقطه به هم می رسند. (به صورت خط چین نشان داده شده است) همگرایی منحنی های گاف انرژی به سمت  $0.4 \pm 0.8$  eV میل می کند. تغییرات نمایی  $E_g$  با افزایش دما بستگی به توزیع نمایی ترازهای انرژی ماده دارد. عموماً گاف انرژی برای رسانایی الکتریکی در اکثر نیمه هادی های آل (MPC's) در حدود  $0.8$  eV گزارش شده است. در چهارچوب تئوری نواری گاف انرژی  $E_F - E_V$  می باشد. به طوری که  $E_F, E_V$  به ترتیب معرف انرژی باند فرمی و باند ظرفیت می باشند [۱]، [۲]، [۴].

درحالی که تئوری نواری انرژی به عنوان چهارچوب رسانائی الکتریکی در احساسگرهای Au/CIMgPc/Au در نظر گرفته شود گاف انرژی  $0.4 \pm 0.08$  eV با افزایش درجه حرارت تا حدود 410 کلوین همواره ثابت می‌ماند (شکل ۱). در درجه حرارتهای پایین و فرکانس 100 KHz و 1 MHz مکانیزم رسانائی الکتریکی از مدل هوبینگ پیروی می‌کند. این مدل در درجه حرارتهای پایین‌تر از درجه حرارت اتاق ( $T < 300$  K) برای انواع MPC's از جمله MgPc، CuPc، [7]، [9]، ZnPc [6] و PbPc [1] گزارش شده است. شکل ۱ معرف این است که رسانایی الکتریکی در CIMgPc برای درجه حرارتهای کمتر از 310 کلوین و فرکانس 100 همچنین درجه حرارتهای کمتر از 300 k و فرکانس 1 MHz از مدل هوبینگ پیروی می‌کند.

برای کسب اطلاعات بیشتر منحنی نمایش رسانائی الکتریکی برحسب فرکانس اعمال شده برای Au/CIMgPc/Au در درجه حرارتهای ثابت در شکل ۲ رسم شده است. در فرکانسهای پایین و درجه حرارتهای بالاتر از 320 کلوین منحنی نمایش رسانائی الکتریکی ( $\sigma$ ) برحسب فرکانس ( $P_f$ ) مشخصات فیزیکی حسگر CIMgPc را معرفی می‌کند. در فرکانسهای پایین شیب منحنی نمایش  $\ln \sigma$  برحسب  $\ln f$  تقریباً برابر 0.1 می‌باشد. با افزایش فرکانس شیب منحنی نمایش  $(\ln f - \ln \sigma)$  افزایش می‌یابد و حداکثر به مقدار ثابت  $0.1 \pm 0.1$  می‌رسد. افزایش شیب منحنی نمایش  $\ln f - \ln \sigma$  با افزایش فرکانس می‌تواند در رابطه با غالب شدن مکانیزم رسانائی الکتریکی هوبینگ باشد، درحالی که رسانایی الکتریکی از مدل هوبینگ پیروی کند همواره رسانایی الکتریکی ( $\sigma$ ) متناسب است با فرکانس اعمال شده  $f^n$ . به طوری که توان n برابر با  $0.1 \pm 0.1$  است. همچنان که ملاحظه می‌شود رسانایی الکتریکی مستقل از درجه حرارت است. در نیمه رساناهایی که ساختار بلوری منظم ندارند نیز رابطه متناسب بودن رسانایی الکتریکی با فرکانس  $\sigma \propto f^n$  برقرار است [11]، [12].



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



شکل ۱- منحنی نمایش هدایت الکتریکی برحسب 1/T برای فرکانسهای مختلف

## ۲- ظرفیت خازن

نمایش ظرفیت خازن برحسب 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. «Goswamin و همکارانش» [۱۰] 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.

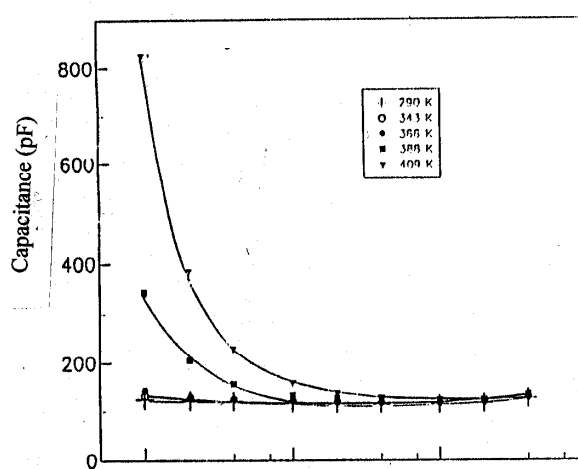
$$C_s = C + \frac{1}{\omega^2 R^2 C} \quad (17)$$

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

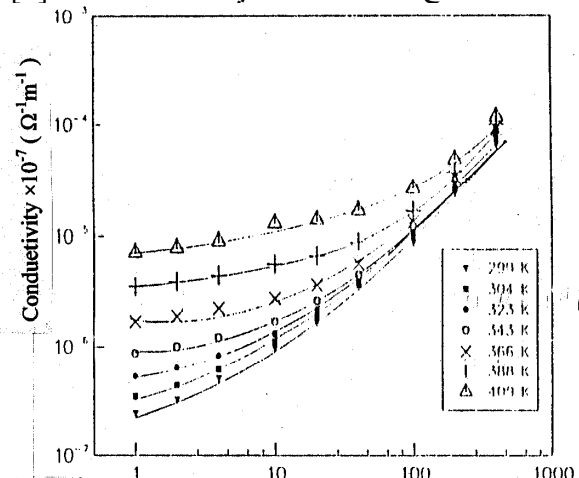
داده‌های به دست آمده در منحنی نمایش شکل ۳ مربوط به ظرفیت با مدل پیشنهادی گاسوامی مطابقت دارد.

با توجه به معادله ۱۷،  $C_s$  باید با افزایش  $\omega$  کاهش یابد و ظرفیتی برابر  $121 \pm 2 \text{ PF}$  را با توجه به شکل ۳ در همه حرارتهای معرفی می‌کند.

شکل ۴ منحنی نمایش  $R$  برحسب  $\frac{1}{T}$  را معرفی می‌کند درحالی که داریم:  $R = R_0 e^{E_g/KT}$  در این رابطه  $R_0$  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  $E_g = 0.32 \pm 0.02 \text{ eV}$  است، این مقدار با نتایج به دست آمده برای  $ZnPc$  [۶] و  $CuPc$  [۹] بسیار نزدیک است.



شکل ۴- تغییرات ظرفیت برحسب فرکانس در درجه حرارتهای مختلف



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

### نتیجه‌گیری

حسگرهای لایه نازک برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی در محدوده فرکانس ۱۰ KHz تا ۴ MHz در درجه حرارت‌های مختلف ساخته شده است. مکانیزم رسانایی الکتریکی در این حسگرها Au/CIMgPc/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 هوبینگ 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, 2<sup>nd</sup> 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).