

06

© 1990 г.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ КРЕМНИЙ—СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ—МЕТАЛЛ

Х. Ф. Аббасов, Д. Ф. Алиев

Исследованы некоторые электрофизические свойства структуры кремний—сегнетоэлектрический жидкий кристалл—металл в зависимости от типа кремния, его удельного сопротивления и наличия спонтанной поляризации ЖК с учетом процессов, происходящих в приэлектродных областях.

Для объяснения установленных закономерностей привлекается модель энергетических зон, разработанная для системы полупроводник—жидкий кристалл—металл.

Введение

В последнее время в качестве элементной базы для обработки и отображения информации все шире стали применяться структуры типа полупроводник—жидкий кристалл (ЖК)—металл [1, 2]. Исследование подобных структур представляет также несомненный интерес с научной точки зрения, так как позволяет получить информацию о контактных явлениях между полупроводником (металлом) и жидким кристаллом [3, 4]. В большинстве работ, выполненных в этом направлении, в качестве жидкого кристалла использовались нематические [3, 5, 6] и холестерические жидкие кристаллы [6, 7].

В настоящее время одним из перспективных материалов оптоэлектроники является сегнетоэлектрический ЖК, выгодно отличающийся от других классов жидких кристаллов. В частности, они позволяют осуществить линейный электрооптический эффект с малым пороговым напряжением и высоким быстродействием [8].

В силу того что сегнетоэлектрические ЖК являются полярной средой, согласно общим рассуждениям, в указанных структурах «сэндвич» они должны сильно взаимодействовать с приповерхностным пространственным зарядом полупроводника и (или) металла, что должно привести к ряду особенностей электрофизических свойств подобных структур.

Несмотря на актуальность, в этом направлении выполнены лишь эпизодические работы [9, 10]. Причем в цитированных работах изучены только их технические характеристики.

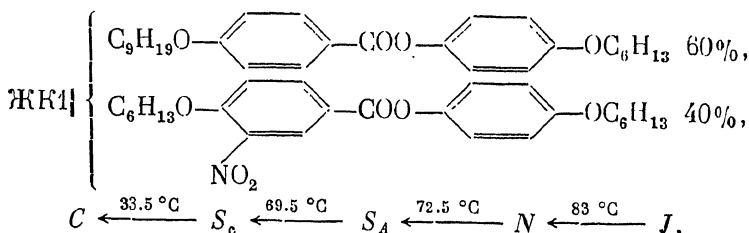
В данной работе нами приводятся результаты исследований электрофизических свойств структуры кремний—жидкий кристалл—металл в зависимости от типа кремния, его удельного сопротивления и наличия спонтанной поляризации ЖК с учетом процессов, происходящих в приэлектродных областях.

Объекты исследования

Для проведения измерений были изготовлены четыре «сэндвич»-структуры, где в качестве металлического электрода использовался тонкий слой двуокиси олова (SnO_2), нанесенный на стеклянные подложки

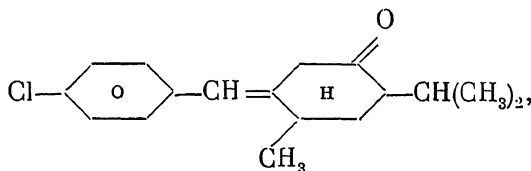
- А) $n\text{-Si}_1\text{—ЖК1—SnO}_2$,
 Б) $n\text{-Si}_1\text{—ЖК2—SnO}_2$,
 В) $p\text{-Si}_1\text{—ЖК2—SnO}_2$,
 Г) $p\text{-Si}_2\text{—ЖК2—SnO}_2$.

Монокристаллы кремния отличались типом проводимости, удельным сопротивлением и толщиной: $\rho_{n\text{-Si}_1} \approx \rho_{p\text{-Si}_1} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $d=100 \text{ мкм}$; $\rho_{p\text{-Si}_1} \approx 7.7 \times 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $d=2 \text{ мм}$. ЖК1 представляет собой смесь двух индивидуальных жидких кристаллов со следующими структурными формулами и температурами фазовых переходов



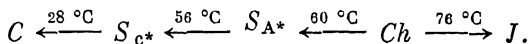
Данная смесь в широком температурном интервале образует обычную (песегнетоэлектрическую) S_c -фазу.

Для индуцирования сегнетоэлектричества в данную смесь было добавлено малое количество (3 % по весу) производной *l*-ментона, молекулы которой имеют два асимметричных центра и поперечный дипольный момент.



ЖК2 {97 % ЖК1+3 % производной *l*-ментона.

При этом температуры фазовых переходов были несколько сдвинуты



Таким образом, ЖК2 в отличие от ЖК1 обладал сегнетоэлектрической S_{c*} -фазой.

Удельное сопротивление ЖК при комнатной температуре составляло $\rho_{\text{ЖК}} = 3 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Толщина ЖК слоя в «сэндвич»-структурах варьировалась в диапазоне 3—100 мкм. Эффективная площадь структур составляла $\sim 1 \text{ см}^2$. Установка, собранная на основе поляризационного микроскопа, позволяла провести измерения электрических, фотоэлектрических параметров структуры и одновременно наблюдать за текстурой образца.

Планарная текстура жидких кристаллов в смектической C -фазе была получена медленным охлаждением из нематической (холестерической) фазы в сопровождении низкочастотного поля и сдвигом опорного стекла.

Электродвижущая сила, возникающая в рассмотренных структурах

Благодаря электрохимической реакции, происходящей на границе полупроводник—ЖК или металл—ЖК в приэлектродных областях, образуется двойной слой пространственного заряда [11]. В симметричных структурах типа полупроводник—ЖК—полупроводник или металл—ЖК—металл вклады в эдс образующихся двойных слоев в приэлектродных областях компенсируют друг друга. Однако при рассмотрении асимметричных структур, подобных нашим, компенсации не происходит. При этом величина эдс зависит от свойства контактирующих с ЖК материалов, от температуры, толщины ЖК и т. д. [12].

Кроме этой так называемой темновой эдс φ_T , при освещении полупроводника в структуре возникает также фотоэдс φ_Φ . Нами изучено влияние спонтанной поляризации на величину и температурную зависимость как φ_T , так и φ_Φ . Для этого были рассмотрены структуры А и Б, содержащие несегнетоэлектрические и сегнетоэлектрические ЖК. Оказалось, что с увеличением температуры в структуре А темновая эдс увеличивается (рис. 1, кривая 1). Это находится в согласии с тем, что с увеличением температуры энтропия образца растет

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)_p = \frac{\Delta S}{F} > 0,$$

где ΔS — изменение энтропии, F — число Фарадея, p — давление.

Рост φ_T для этой структуры имеет место для всех толщин ЖК в интервале $3 \leq d \leq 100$ мкм. Что касается температурной зависимости φ_T для структуры Б,

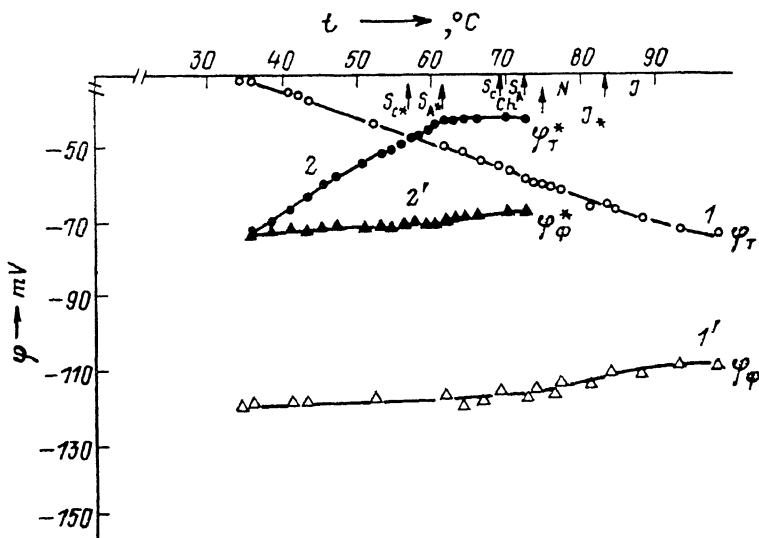


Рис. 1. Температурные зависимости темновой и фотоэдс, возникающих в структурах А (1, 1') и Б (2, 2').

«+» клемма электрометрического усилителя находилась на кремнии.

то она зависит от толщины жидкокристаллического слоя. Наблюдение под поляризационным микроскопом показало, что изученная зависимость диктуется текстурой сегнетоэлектрического ЖК. Выделяются три характерных случая: а) $d \gg 5$ мкм; ЖК обладает спиральной структурой, которая отображается в виде текстуры fingerprint; б) $d \leq 5$ мкм; спираль раскручена поверхностями ячейки, имеет место полидоменная текстура, отличающаяся различным направлением спонтанной поляризации; в) $d \leq 5$ мкм; спираль раскручена. Обработка электродов такова, что в отличие от случая б реализуется монодоменная текстура с одним конкретным направлением спонтанной поляризации. Выявлено, что для случаев а и б подобно структуре А с ростом температуры φ_T растет (рис. 1, кривая 1), для случая же в с ростом температуры φ_T уменьшается (кривая 2). Таким образом, уменьшение φ_T наблюдается в том случае, когда суммарная спонтанная поляризация образца отлична от нуля.

Можно показать, что наличие спонтанной поляризации вносит вклад в величину темновой эдс, который определяется величиной спонтанной поляризации P_c , толщиной d , диэлектрической проницаемостью ϵ ЖК слоя

$$\varphi_T(S_{c^*}) \sim \varphi_T(S_{A^*}) + \frac{P_c \cdot d}{\epsilon_0(\epsilon - 1)},$$

где $\varphi_T(S_{A^*})$ — темновая эдс смектической А фазы (S_{A^*}) ЖК2.

С уменьшением температуры для данного ЖК спонтанная поляризация растет по закону $P_c \sim (T - T_{SA} * s_{c*})^{1/2}$. ($T_{SA} * s_{i*}$ — температура перехода из смектической А в сегнетоэлектрическую фазу), вследствие чего темновая эдс φ_r увеличивается.

Установлено, что фотоэдс в обоих случаях А и Б (рис. 1, кривые 1, 2) от температуры практически не зависит, определяется длиной волны и интенсивностью падающего света и свойствами как полупроводника, так и ЖК, о чем речь пойдет ниже.

Вольт-амперные характеристики

Для изучения ВАХ на полупроводник наносился жидкий металл, дающий омический контакт. Оказалось, что вид характеристики зависит от сопротивления кремния. Так, в случае низкоомного полупроводника структура выпрями-

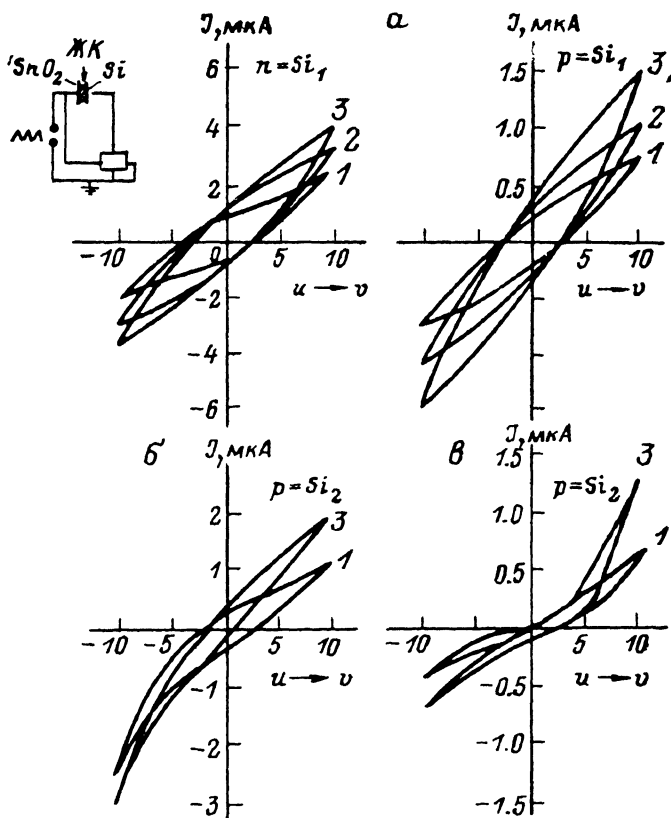


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структур Б и В в случаях, когда используются низкоомные n -Si и p -Si (а), высокоомные p -Si с омическими внешними контактами (б), высокоомный p -Si с неомическими внешними контактами (в) при различных частотах внешнего подаваемого электрического поля треугольной формы при комнатной температуре.

1 — $f=0.05$, 2 — 0.20, 3 — 0.50 Гц. Толщина ЖК слоя $d=5$ мкм, амплитуда поля $u_0=10$ В. На вставке схема измерений ВАХ.

тельными свойствами не обладает (рис. 2, а). При этом соответствующая ВАХ определяется соотношением Тафеля [13]

$$j = j_0 \cdot \left(e^{-\frac{\alpha e}{kT} \eta} - e^{\frac{(1-\alpha) e}{kT} \eta} \right),$$

где j_0 — плотность электрохимического тока обмена; $\alpha \approx 1/2$ — коэффициент переноса; e — заряд электрона; k — постоянная Больцмана; T — температура; η — «перенапряжение», т. е. изменение равновесного потенциала полупроводника при прохождении тока.

В рассматриваемом случае напряжение в основном падает на слой Гельмгольца и перенос заряда определяется путем электронно-ионного обмена между жидким кристаллом и полупроводником.

С увеличением сопротивления кремния, который реализуется в структуре В, проявляются выпрямительные свойства контакта полупроводник—ЖК (рис. 2, б), т. е. $\alpha \rightarrow 0$

$$j = j_0 \left(1 - e^{-\frac{e}{kT} \eta} \right).$$

По-видимому, в этом случае подаваемое напряжение падает как на слой Гельмгольца со стороны жидкого кристалла [14], так и на области пространственного заряда полупроводника. Было установлено, что ВАХ позволяет определить фотоэдс структуры. При освещении структуры со стороны ЖК ВАХ по ординатной оси смещается вниз (n -Si) или вверх (p -Si). Подобное смещение обусловлено тем, что в результате образования фотовозбужденных электронно-дырочных пар в полупроводнике и их движения под действием поля в области пространственного заряда возникает дрейфовый ток i_1 , который в равновесии компенсируется диодным током i_d :

$$i_d = i_1, \quad i_s \left(e^{\frac{e\varphi_\phi}{kT}} - 1 \right) - i_1 = 0,$$

отсюда

$$\varphi_\phi = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{i_{к.з.}}{i_s} \right),$$

где $i_{к.з.} = i_1$ — ток короткого замыкания, i_s — ток насыщения контакта полупроводник—ЖК.

Значения фотоэдс, определенные из ВАХ при освещении ($\varphi_\phi = u(i=0)$) следующие: для структуры Б $i_{к.з.} \approx 14$ нА, $i_s = 0.043$ нА, $\varphi_\phi = +150$ мВ; для структуры В $\varphi_\phi = -175$ мВ.

Измеренные электрометрическим усилителем значения фотоэдс этих структур соответственно следующие: $\varphi_\phi = 110, -125$ мВ.

Как видно из рис. 2, форма ВАХ и величина проходящего тока зависят от частоты приложенного напряжения. Наблюдаемые при этом закономерности являются такими же, как и для p - n -перехода. В частности, частотная зависимость для структуры с высокоомным кремнием определяется для $u = u_0 e^{i\omega t}$ формулой

$$j = j_s \left[e^{\frac{eu}{kT}} \left(1 + i \frac{eu}{kT} \omega \tau_n \right)^{1/2} - 1 \right],$$

где τ_n — время жизни неосновных носителей в p -кремнии.

Кинетика фототока

Информативным методом для изучения происходящих процессов на контакте полупроводник—ЖК является изучение кинетики фототока, проходящего в исследуемых структурах. При исследовании кинетики фототока образец освещался модулированным по интенсивности естественным светом (световой поток $\Phi_0 = 0.252$ Лм, частота модуляции $\nu = 85$ Гц).

Характерная кинетика фототока для структуры Б приведена на вставке к рис. 3.

Установлено, что в сегнетоэлектрической фазе (в отсутствие внешнего электрического поля $u=0$) Δi , определяемая как $i_{\text{макс}} - i_{\text{равн}}$, с уменьшением температуры уменьшается (рис. 3, кривая 1). Подобную зависимость проявляет также $\tau_{\text{пер}}$ (рис. 3, кривая 2). Интересно отметить, что в смектической А и изотропных фазах $\Delta i = 0$. Δi также зависит от величины подаваемого напряжения. До его определенного значения Δi растет (для $t = 30$ °С, $u_k \approx 1.6$ В), а с дальней-

шим его ростом уменьшается (рис. 4, кривая 1). Как видно из рисунка, аналогичную зависимость имеет также $\tau_{\text{рел}}(u)$ (рис. 4, кривая 2).

Для объяснения установленных закономерностей, рассматривая ЖК как слабый электролит, привлечем модель энергетических зон [14]. Согласно этой

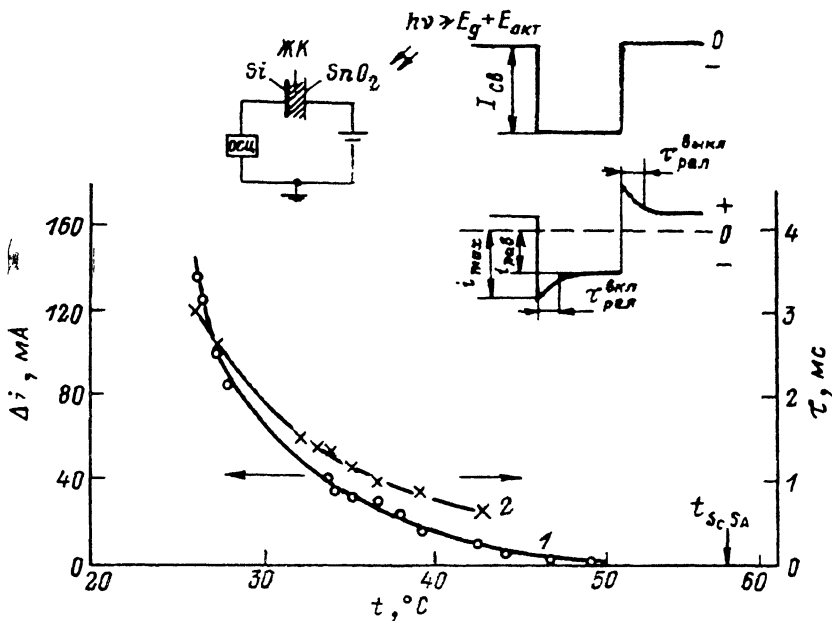


Рис. 3. Температурные зависимости изменения фототока Δi (1) и времени релаксации фототока $\tau_{\text{рел}}$ (2) структуры Б.

На вставке схема измерения (слева) и кинетика (справа) фототока.

модели ионам, присутствующим в ЖК, можно приписывать энергетические уровни E_{ox} и $E_{\text{ред}}$ с определенным вероятностным распределением

$$W(E) = (4\pi\lambda kT)^{-1/2} \exp[-(E_{\text{ox, ред}} - E)^2 / 4\lambda kT].$$

Важным параметром, входящим в данную модель, является λ — энергия реорганизации.

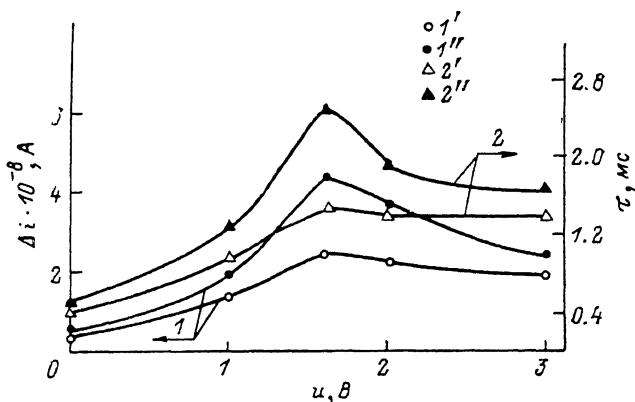


Рис. 4. Зависимости изменения фототока Δi (1', 1'') и времени релаксации фототока (2', 2'') структуры Б от внешне подаваемого постоянного электрического напряжения при включении (1', 2') и отключении (2', 2'') света.

Температура $t=43$ °C.

Нами был применен трехэлектродный метод [15] для определения λ структуры Б при различных температурах: $\lambda=0.642$ эВ ($t=85$ °C) в J-фазе; $\lambda=0.811$ эВ ($t=45$ °C) в S_{c*} -фазе; $\lambda=1.010$ эВ ($t=35$ °C) в S_{c*} -фазе.

Оказалось, что экспериментально найденные значения λ с точностью до 10 % совпадают с ее теоретическими значениями, вычисленными по формуле

$$\lambda = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{он}}} - \frac{1}{\epsilon_{\text{ст}}} \right),$$

где a — радиус иона, $\epsilon_{\text{он}}$, $\epsilon_{\text{ст}}$ — диэлектрические проницаемости ЖК на оптических и низких частотах соответственно ($\epsilon_{\text{он}} \approx 3.3$).

Температурная зависимость $\epsilon_{\text{ст}}$ приведена на рис. 5, а.

Подобное совпадение говорит в пользу применимости данной модели к изученным нами структурам.

Символически уровнем Ферми ЖК можно считать уровень с энергией $E_{\text{redox}} = = 1/2 (E_{\text{ок}} - E_{\text{ред}})$. Его положение относительно уровня энергии свободного электрона в вакууме зависит от поляризации среды. С ростом поляризации ЖК при переходе из S_{A^*} - в S_{C^*} -фазу сольватация «электрона» символически соотносимому уровню E_{redox} растет и его труднее вывести из ЖК, т. е. E_{redox} сдвигается вниз

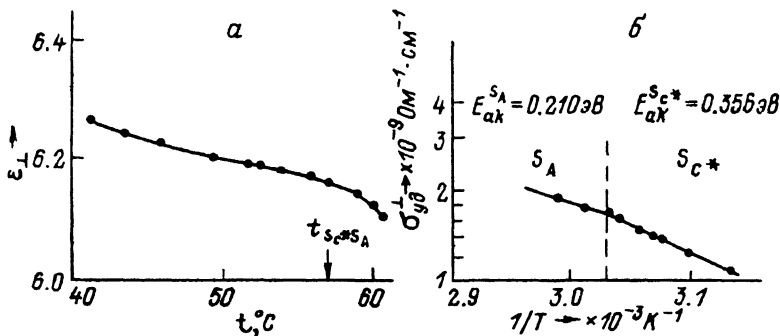


Рис. 5. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости (а) и логарифма удельного сопротивления (б) планарной текстуры ЖК, используемого в структуре Б

на энергетической диаграмме относительно его положения в изотропной фазе.

В равновесии уровень Ферми полупроводника (n -Si) выравнивается с уровнем E_{redox} ЖК за счет перетекания электронов из зоны проводимости Si на $E_{\text{ок}}$ -уровень в ЖК.

В результате изгиб зон n -Si растет на величину, пропорциональную спонтанной поляризации S_{C^*} -фазы по сравнению с J -, S_{A^*} -фазами (рис. 6).

При освещении структуры (при $u=0$), как было отмечено выше, образуются электронно-дырочные пары в полупроводнике. За первый малый промежуток времени наблюдений заряд в ОПЗ части полупроводника не меняется, а концентрация носителей заряда растет, в результате чего исчезает изгиб зон полупроводника. Соответственно этому возникает так называемая быстрая фотоэдс (рис. 6). В последующем происходит обмен через зоны (под действием поля в ОПЗ части и в слое Гельмгольца): электроны из зоны проводимости Si переходят на $E_{\text{ок}}$ уровень ЖК, а дырки из валентной зоны Si переходят на $E_{\text{ред}}$ -уровень в ЖК. В случае J - и S_{A^*} -фаз расположение уровней таково, что число участвующих в обмене электронов и дырок одинаково (рис. 6, а). Поэтому в этих случаях $\Delta i=0$, т. е. фототок не изменяется со временем.

С переходом в S_{C^*} -фазу расположение уровней меняется в соответствии с ростом λ и с учетом роста изгиба зон (рис. 6, б, в), связанными, как уже сказано, с появлением на равной нулю результирующей спонтанной поляризации ЖК.

В этом случае число участвующих в обмене электронов через верхнюю зону, т. е. зону проводимости n -Si на $E_{\text{ок}}$ уровень ЖК преобладает над числом дырок, участвующих в обмене, что и отражается в изменении фототока. Как видно из рис. 6, б, в, преобладание обмена через верхнюю зону с уменьшением температуры усиливается, что и сказывается в температурной зависимости изменения фототока $\Delta i(t)$ (рис. 3, кривая 1).

Времена релаксации фототока $\tau_{\text{ред}}$ с уменьшением температуры при $u=0$ в случае S_{C^*} -фазы растут (рис. 3, кривая 2), что связано как с уменьшением ве-

роятности обмена $W(E=E_c)$ (рис. 6, б, в), так и с уменьшением электропроводности ЖК, с уменьшением температуры (рис. 5, б).

Рис. 6 объясняет и поведение Δi с ростом внешне подаваемого напряжения ($u \neq 0$) («+» полярность источника находится на SnO_2). С ростом напряжения изгиб зон уменьшается и E_{redox} смещается вниз, что приводит к росту Δi до 1.6 В. При $u \geq 1.6$ В обмен электронов через верхнюю зону $n\text{-Si}$ на E_{ox} уменьшается, поскольку уменьшается $W(E=E_c)$, что и сказывается на зависимости Δi и $\tau_{\text{рел}}$ от u (рис. 4).

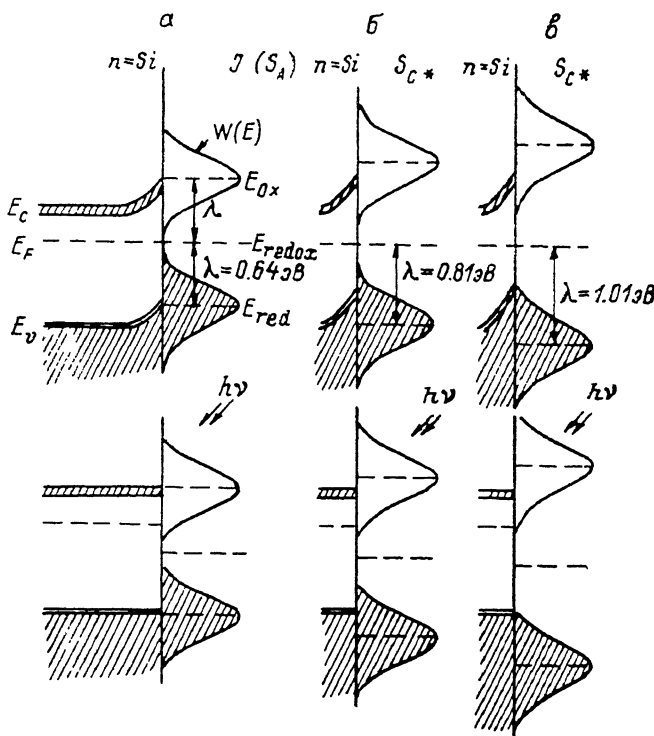


Рис. 6. Энергетическая диаграмма структуры Б в случаях, когда ЖК находится в изотропной (J) или смектической A (S_A) фазах ($t=85^\circ\text{C}$) (а), в сегнетоэлектрической фазе (S_{c*}) при температурах $t=45$ (б) $t=35^\circ\text{C}$ (в) в темноте (наверху) и при освещении (внизу).

Таким образом, резюмируя результаты, полученные в данной работе, можно видеть, что электрофизические свойства структуры полупроводник—ЖК—металл зависят от типа, исходной текстуры, наличия спонтанной поляризации ЖК материалов, от типа, степени легирования (сопротивления) полупроводника.

Наличие спонтанной поляризации сказывается на величине и температурной зависимости темновой эдс. С ростом сопротивления полупроводника проявляются выпрямительные свойства контакта полупроводник—ЖК.

Электронно-ионный обмен между полупроводником и ЖК сильно зависит как от типа (n или p) и рода полупроводника (разные E_g и т. д.), так и от наличия спонтанной поляризации ЖК.

Список литературы

- [1] Владимиров Ф. Л., Моричев И. Е., Плетнева Н. И. // Опт.-мех. пром-сть. 1984. № 3. С. 54—63.
- [2] Васильев А. А., Кондратьев И. Н., Парфенов А. В. // Квантовая электрон. 1983. Т. 10. № 6. С. 1074—1088.
- [3] Yatsuzuka K., Watanabe A. // Jap. J. Appl. Phys. 1983. Vol. 22. P. 76—78.
- [4] Thurston R. N. // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55. P. 4154—4161.
- [5] Kamei H., Katayama Y., Ozawa T. // Jap. J. Appl. Phys. 1972. Vol. 11. L. 1385—1386.
- [6] Мильников В. С., Морозова Е. А. // ЖТФ. 1983. Т. 53. Вып. 10. С. 2045—2048.
- [7] Kerllenvich B., Coche A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. Vol. 70. P. 95—98.

- [8] *Блинов Л. М., Береснев Л. А.* // Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы. УФН. 1984. Т. 13. Вып. 3. С. 391—428.
- [9] *Владимиров Ф. Л., Моричев И. Е., Плетнева Н. И.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 836—837.
- [10] *Дергачев Д. И., Береснев Л. А., Кондратьев С. Б.* // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по жидким кристаллам «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Чернигов, 1988. Т. II. С. 91—93.
- [11] *Алиев Д. Ф., Будагов К. М., Кязым-заде А. Г.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. Вып. 4. С. 524—526.
- [12] *Алиев Д. Ф., Будагов К. М., Кязым-заде А. Г.* // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 1985. Вып. 3. С. 35—41.
- [13] *Marcus R. A.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. P. 679—701.
- [14] *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
- [15] *Эткинс П.* Физическая химия. Ч. II. М.: Мир, 1980. 584 с.

Азербайджанский государственный университет
им. С. М. Кирова
Баку

Поступило в Редакцию
25 мая 1989 г.