

Локальные центры захвата носителей заряда в монокристаллах C_{60}

© Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.К. Николаев*, А.А. Самодуров, Р.А. Столяров

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392622 Тамбов, Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: lopatin@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 29 сентября 2005 г.)

В рамках теории токов, ограниченных пространственным зарядом, в модели гауссовского приближения проведено исследование энергетического спектра локальных уровней захвата носителей заряда в монокристаллах C_{60} . Показано их распределение в интервале запрещенных энергий. Определены тип и параметры распределения.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проект №717).

PACS: 72.80.Rj, 72.20.Jv

1. Введение

В связи с перспективами использования фуллеритов и их производных в оптоэлектронных устройствах и оптических затворах для лазеров [1], в качестве рабочего материала для фоторезисторов и полевых [2–4] транзисторов, защитных покрытий для электронной техники [5] и т.п. выяснение природы их физических свойств, обусловленных особенностями электронной и дефектной структуры, приобретает особое значение. Фуллерены и их производные являются органическими полупроводниковыми соединениями. Известно, что внутри щели запрещенных энергий ΔE_G реальных молекулярных полупроводниковых кристаллов находятся многочисленные локальные уровни дефектов, которые являются центрами захвата как носителей заряда, так и экситонов. Методом спектроскопии поверхностной фотоэдс [6] определены глубокие состояния в запрещенной зоне тонких пленок C_{60} , акцепторный уровень расположен на 0.8 eV ниже дна зоны проводимости, донорный — на 1.25 eV выше края валентной зоны. Для монокристаллов C_{60} значения энергий локальных уровней в щели запрещенных энергий, полученные оптическими методами, в частности фотолюминесценции [7], определены от края валентной зоны и лежат в области энергий ниже 1.6 eV. Наличие данных линий фотолюминесценции связано с рекомбинацией синглетных и триплетных экситонов, захваченных на глубокие ловушки, обусловленные дефектами кристаллической решетки. Поскольку значения ΔE_G и энергии активации проводимости кристаллических фуллеритов, полученные различными методами, лежат в широких пределах 1.5–2.15 и 0.15–0.6 eV [8] соответственно, для дальнейшего понимания электронных свойств кристаллов фуллерита C_{60} (полупроводника n -типа) важно определить глубину залегания донорных уровней независимыми методами. Целью настоящей работы являлось определение энергетического спектра локальных состояний захвата носителей заряда в монокристаллах C_{60} .

2. Методика эксперимента

Использовался метод, развитый в рамках теории токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), в гауссовском приближении [9,10]. Он основан на монополярной инжекции заряда из „квазиомического контакта“ в объем исследуемого образца. Метод ТОПЗ является надежным при изучении энергетической структуры локальных центров захвата носителей заряда (ловушек) как в изоляторах и высокоомных полупроводниках, так и в органических молекулярных кристаллах. Анализ ВАХ позволяет оценить транспортные параметры носителей заряда и параметры ловушек.

Для исследований использовались монокристаллические образцы C_{60} , выращенные в ИФФТ РАН, толщиной L от 100 до 500 μm . Контакты типа „сэндвич“ (вставка на рис. 1) изготавливались из серебряной пасты, площадь S которых на различных образцах составляла от 0.25 до 4 mm^2 . При приложенном электрическом напряжении к контактам это обеспечивало инжекцию электронов в объем образца. Измерительная цепь состояла из последовательно соединенных источника напряжений, ячейки с образцом и наноамперметра.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Вид ВАХ монокристалла C_{60} (рис. 1), полученной при комнатной температуре, типичен для токов, ограниченных пространственным зарядом, в органических полупроводниковых кристаллах с центрами захвата носителей заряда [9,10]. Кроме того, подобные ВАХ наблюдались в чистых и легированных ионами ванадия кристаллах германосиллленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [11], электролюминесцентных структурах аморфного гидрогенизированного кремния, легированного эрбием [12], и др. На ВАХ выявлены участки с различной степенной зависимостью

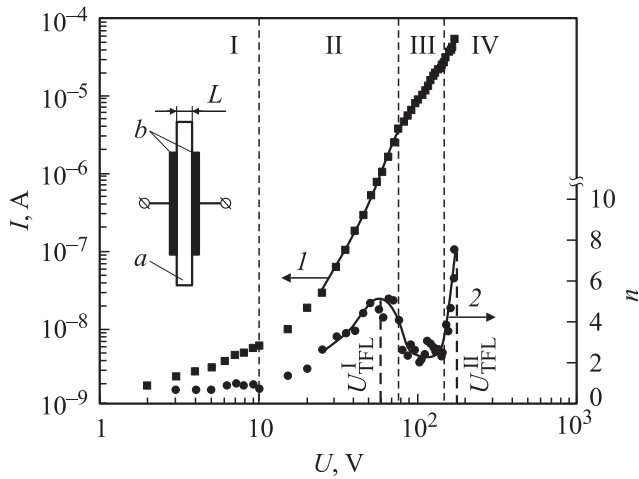


Рис. 1. ВАХ монокристалла C_{60} . Квадраты — экспериментальная ВАХ; I — кривая, полученная аппроксимацией экспериментальной ВАХ аналитической формулой (2) приближения теории ТОПЗ гауссовского распределения ловушек. Кружками и кривой 2 показаны зависимости соответственно наклона n экспериментальной ВАХ и кривой 1 от напряжения U . На вставке показана методика эксперимента: a — образец C_{60} , b — серебряные контакты площадью S , L — толщина кристалла. Параметры образца: $L = 300 \mu\text{m}$, $S = 0.25 \text{mm}^2$, $\mu = 1.39 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

$I = f(U^n)$ (здесь I — протекающий ток, U — приложенное напряжение). Наличие участков с $n \geq 2$ позволяет говорить об инжекции носителей заряда из контакта в образец. Полученные данные свидетельствуют о существовании двух типов ловушек со средними значениями энергии активации E_t^I и E_t^{II} , что подтверждается тонкой структурой, выявленной дифференцированием ВАХ (кривая 2 на рис. 1). Наклон экспериментальной ВАХ $n = d(\lg I)/d(\lg U)$ имеет локальный максимум $n = 5$ при $U \sim 60 \text{V}$ и возрастает до $n = 8$ при $U > 150 \text{V}$. В рамках представлений о ТОПЗ качественные особенности экспериментальной ВАХ могут быть интерпретированы следующим образом. В равновесии в монокристалле C_{60} присутствует некоторое количество электронов проводимости, концентрация которых определяется положением уровня Ферми E_F в запрещенной зоне. При приложении к C_{60} небольшого напряжения электроны, инжектируемые в образец из контакта, захватываются ловушками. Проводимость фуллерита остается чисто омической благодаря присутствию равновесных электронов ($I \sim U$ — участок I на ВАХ). По мере роста напряжения заполнение центров захвата при E_t^I все более увеличивается. При этом также возрастает концентрация инжектированных свободных электронов в зоне проводимости. Как только последняя становится больше концентрации равновесных электронов, ток начинает круто возрастать с увеличением приложенного напряжения ($I \sim U^n$, где $2 \leq n \leq 5$ — участок II, который по терминологии теории ТОПЗ называется участком „полного заполнения ловушек“). Рост тока продолжается до тех пор, пока он не начинает ограничиваться захватом носителей на

центры при E_t^{II} . Далее ВАХ должна следовать квадратичному закону ($I \sim U^2$ — участок III, который называется „ловущим квадратичным законом“). Наконец, увеличение крутизны ВАХ при напряжениях свыше 150V происходит за счет заполнения центров захвата при E_t^{II} ($I \sim U^n$, где $2 \leq n \leq 8$ — участок IV). Дальнейшее исследование ВАХ ограничивается пробоем образца.

Проведем некоторый количественный анализ ВАХ монокристалла C_{60} . Проводимость образца γ на омическом участке ВАХ при комнатной температуре составляет $\gamma \sim 6 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Согласно [13], концентрацию свободных электронов n_e , определенную по напряжению U_Ω перехода от омической к квадратичной зависимости $I(U)$ (в нашем случае $U_\Omega = 10 \text{V}$, см. рис. 1), можно вычислить как $n_e = \epsilon \epsilon_0 U_\Omega / e L^2 = 2.7 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$, где $\epsilon = 4.4$ — диэлектрическая проницаемость C_{60} , $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ — электрическая постоянная, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ — элементарный заряд. Используя соотношение $\gamma = \mu e n_e$, получаем, что подвижность электронов в наших образцах фуллерита равна $\mu = 1.39 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. Найденная подвижность коррелирует со значением $\mu = 1.65 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [14], полученным времяпролетным методом, и значением дрейфовой подвижности электронов $\mu = 1.3 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [15].

Для определения положения максимумов распределений E_t^I и E_t^{II} локальных состояний захвата носителей заряда в щели запрещенных энергий ΔE_G монокристалла C_{60} измерены температурные зависимости тока проводимости (рис. 2). Как видно из рис. 2, наклон кривых $I = f(1/T)$ с увеличением напряжения U стремится к определенному значению. При этом, как следует из теории ТОПЗ, энергия активации проводимости E_a , вычисленная по наклону зависимостей $I = f(1/T)$, достигает значения E_t ($E_a \rightarrow E_t$) по мере приближения U к напряжению насыщения. В теории ТОПЗ оно соответствует $1/2 U_{\text{TFL}}$, где U_{TFL} — напряжение „полного

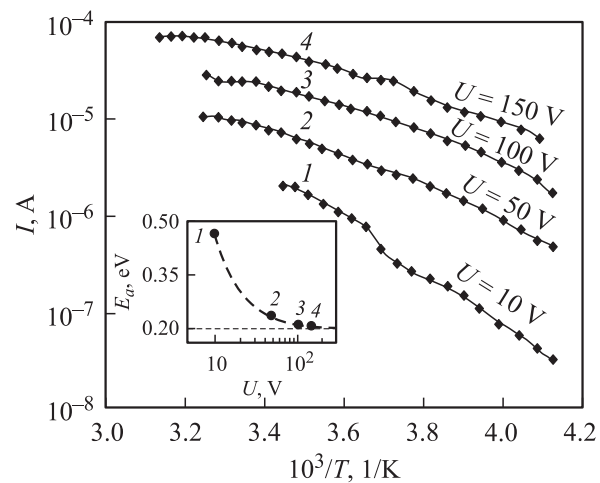


Рис. 2. Экспериментальные температурные зависимости $I = f(1/T)$ с напряжением U в качестве переменного параметра; на вставке — зависимость энергии активации проводимости E_a от напряжения U , вычисленная по наклону зависимостей $I = f(1/T)$.

заполнения ловушек“. Определенная таким образом величина E_a соответствует $E_t^{\text{II}} = 0.20 \pm 0.02$ eV (вставка на рис. 2) и характеризует глубину расположения максимума распределения ловушек.

Глубину расположения максимума первого гауссовского распределения E_t^{I} можно установить на основании экспериментальной ВАХ с учетом найденного значения E_t^{II} из [10]

$$E_t^{\text{I}} = E_t^{\text{II}} + kT \left(\ln \frac{j(U_M)^{\text{II}}}{j(U_M)^{\text{I}}} - \ln \frac{U_M^{\text{II}}}{U_M^{\text{I}}} \right), \quad (1)$$

где j — плотность тока, $U_M^{\text{I}} = 1/2 U_{\text{TFL}}^{\text{I}}$, $U_M^{\text{II}} = 1/2 U_{\text{TFL}}^{\text{II}}$. Подставив соответствующие экспериментальные значения напряжений и плотностей тока в (1), получаем $E_t^{\text{I}} = 0.28 \pm 0.02$ eV. Следует отметить, что полученные значения E_t^{I} и E_t^{II} свидетельствуют в пользу распределений ловушек в монокристаллах C₆₀, описывающих локальные состояния, расположенные в щели запрещенных энергий с максимумами на глубине E_t^{I} и E_t^{II} , и лежат в полосе внутримолекулярных взаимодействий фуллеритов [16].

Для определения параметров каждого из распределений в соответствии с величиной U и значением наклона ВАХ $n = 3-8$ используем аналитическое приближение теории ТОПЗ [10]

$$j = \frac{e\mu U}{L} \frac{(\epsilon\epsilon_0 U)^\alpha N_e \exp[-E_t/kT]}{(eL^2 N_t - \epsilon\epsilon_0 U)^\alpha}, \quad (2)$$

где N_e — плотность состояний на дне зоны проводимости, N_t — плотность состояний на энергетическом уровне E_t , $\alpha = \sqrt{2\pi\sigma^2/16k^2T^2 + 1}$, σ — дисперсия гауссовского распределения. В таблице приведены значения параметров для гауссовских распределений при E_t^{I} и E_t^{II} , которые дают наилучшее совпадение расчетной по (2) и экспериментальной ВАХ (рис. 1). Полученное значение N_t^{I} говорит о реальной плотности состояний на уровне E_t^{I} , которое значительно меньше оценки „сверху“ плотности глубоких ловушек ($N_d \sim 3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$) в монокристаллах C₆₀, сделанной в работе [7]. Для распределения при E_t^{II} наблюдается более узкий уровень захвата носителей заряда по сравнению с распределением при E_t^{I} (см. σ^{I} и σ^{II} в таблице).

Обобщение полученных результатов можно сделать, используя соотношение [10] для зависимости плотности локальных состояний $N(E)$ в запрещенной зоне от

Значения параметров гауссовского распределения ловушек носителей заряда, полученные аппроксимацией экспериментальной ВАХ монокристалла C₆₀ с помощью аналитической формулы (2)

E_t, eV	σ, eV	N_t, m^{-3}	N_e, m^{-3}
0.28	0.10	$5.45 \cdot 10^{17}$	$9.89 \cdot 10^{22}$
0.20	0.04	$1.06 \cdot 10^{18}$	$1.62 \cdot 10^{22}$

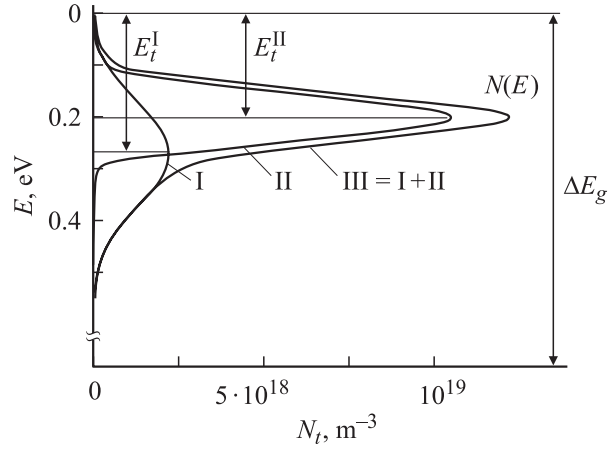


Рис. 3. Кривые гауссовского распределения ловушек в монокристалле C₆₀.

энергии E

$$N(E) = \frac{N_t}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left(-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3)$$

Оно дает возможность построить распределения ловушек в запрещенной зоне в монокристалле C₆₀ (рис. 3) как суперпозицию отдельных гауссовских распределений около уровней E_t^{I} и E_t^{II} .

4. Заключение

На основе экспериментальных результатов в рамках теории токов, ограниченных пространственным зарядом, в модели гауссовского приближения проведено исследование распределения центров захвата носителей заряда в монокристаллах C₆₀. Найдено по меньшей мере два распределения в интервале запрещенных энергий. Обнаружено, что при локальном захвате носителей заряда в монокристаллических образцах фуллерита доминирующую роль играют центры захвата с максимумами при 0.28 и 0.2 eV ниже дна зоны проводимости. Найдены параметры этих распределений. Анализ ВАХ позволил определить значение проводимости, концентрацию свободных носителей заряда и их подвижность.

Список литературы

- [1] S.R. Mishra, H.S. Rawat, M.P. Joishi, S.C. Mehendale. J. Phys. B **27**, 8, 157 (1994).
- [2] J.T. Sander, R.M.V. Alwin, C. Dekker. Nature **397**, 49 (1999).
- [3] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaro. IBM J. Res. Dev. **45**, 11 (2001).
- [4] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant. Adv. Mater. **14**, 99 (2002).
- [5] Л.А. Матвеева, П.М. Литвин, Е.Ю. Колядина, С.Н. Дуб, Э.М. Шпилевский. Сб. матер. III Междунар. симп. „Фуллерены и фуллереновые структуры в конденсированных средах“. Минск (2004). С. 101.

- [6] V. Mishori, Y. Shapira, A. Belu-Matian, M. Manciu, A. Devenui. *Chem. Phys. Lett.* **262**, 163 (1997).
- [7] В.В. Кведер, В.Д. Негрий, Э.А. Штейнман, А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев. *ЖЭТФ* **113**, 2, 734 (1998).
- [8] Т.Л. Макарова. *Физика и техника полупроводников* **35**, 3, 257 (2001).
- [9] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах*. Мир, М. (1976). 416 с.
- [10] В.А. Андреев, Н.В. Курик, С. Нешпурек, Э.А. Силиныш, В.М. Сугаков, А.Ф. Тауре, Е.А. Франкевич, В. Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Перенос, захват, спиновые эффекты*. Зинанте, Рига (1992). 363 с.
- [11] А.Ю. Кудзин, С.Н. Пляка, Г.Х. Соколянский. *ФТТ* **42**, 5, 839 (2000).
- [12] П.А. Иванов, О.И. Коньков, Е.И. Теруков. *ФТП* **34**, 5, 617 (2000).
- [13] К. Као, В. Хуанг. *Перенос электронов в твердых телах*. Мир, М. (1984). 219 с.
- [14] E.L. Frankevich, Y. Maruyama, H. Ogata. *Chem. Phys. Lett.* **214**, 39 (1993).
- [15] G. Priede, V. Pietzak, R. Konenkamp. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2160 (1997).
- [16] S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe. *Phys. Rev. B* **58**, 12, 7689 (1998).