

بررسی مکانیسم هدایت الکتریکی قطعات لایه نازک ساندویچی فتالوسیانین مس

محمداسماعیل عظیم عراقی، ملورینا دلفی رضایی: دانشگاه تربیت معلم تهران

چکیده

در این پژوهش اندازه‌گیری‌های ac بر روی لایه‌های نازک فتالوسیانین مس CuPc با الکترودهای آلومینیومی در محدوده ی فرکانس‌های 10^2 تا 10^5 هرتز و درفاصله دمایی ۳۰۰ تا ۴۲۰ درجه کلونین بررسی شده است. مقدار ظرفیت و عامل اتلاف با افزایش فرکانس کاهش می‌یابند و ظرفیت با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که غالب شدن مدل‌های جهشی با برد متغیر (VRH) و تئوری نواری در مکانیسم رسانش وابسته به شرایط اعمال شده است. مشاهده شد که در فرکانس‌های پایین و درجه حرارت‌های بالا مکانیسم هدایت از نوع نواری، و در فرکانس‌های بالا و درجه حرارت‌های پایین از نوع جهشی با برد متغیر است. مقدار گاف انرژی CuPc با استفاده از اندازه‌گیری‌های dc تعیین شده است.

مقدمه

فتالوسیانین‌ها گروهی از مواد آلی هستند که به‌طور کلی دارای پایداری حرارتی اند و می‌توانند به صورت لایه‌های نازک و بدون تجزیه و تفکیک به وسیله تبخیر در خلأ لایه نشانی شوند [۱]. آن‌ها رفتار نیمه رسانایی را نشان می‌دهند و رسانایی الکتریکی آن‌ها با حضور گازهای مختلف تغییر می‌کند. در دو ده اخیر، توجه محققان بسیاری بر کاربردهای تکنولوژی صنعتی این ترکیبات، به خصوص در زمینه‌های سلول‌های فتوولتائیک (PV) [۲]، دیودهای گسیل نور (OLED) [۳]، ترانزیستورهای اثر میدان (FETs) [۴] و همچنین سنسورهای گازی [۵] متمرکز شده است. رفتار این مواد در حالت کلی با دو روش مهم بررسی می‌شود: (۱) اپتیکی (معمولاً با اندازه‌گیری‌های جذبی اپتیکی) [۶]، [۷]، [۸]؛ (۲) الکتریکی (با استفاده از قطعه‌های صفحه‌ای و ساندویچ). قطعه‌های صفحه‌ای شامل لایه‌های نازک با الکترودهای طلا، اساساً به عنوان حسگرهای گازی استفاده می‌شوند و همچنین برای مشاهده واکنش مواد به گازهای مختلف به وسیله مشخصات الکتریکی dc، به کار می‌روند، در حالی‌که قطعه‌های ساندویچ می‌توانند به خوبی برای اندازه‌گیری‌های ac مورد استفاده قرار گیرند. خواص الکتریکی dc قطعه‌های لایه نازک Pc به صورت وسیعی در سال‌های اخیر بررسی شدند [۹]، [۱۰]، [۱۱]. در بررسی‌های حاضر، اندازه‌گیری‌های الکتریکی ac به صورت تابعی از دما برای بررسی الکترونیکی لایه‌های

واژه‌های کلیدی: لایه نازک ساندویچی Al/CuPc/Al، مکانیسم هدایت الکتریکی، گاف انرژی

پذیرش ۸۹/۷/۱۴

دریافت ۸۹/۲/۱

نازک و تشخیص مکانیسم رسانندگی تحت شرایط مختلف انجام داده شده است و گاف انرژی ماده مورد نظر با استفاده از اندازه‌گیری‌های dc محاسبه شده است.

روش کار

قطعه‌های ساندویچی Al/CuPc/Al با تبخیر حرارتی پی در پی در خلأ با فشار تقریبی 10^{-5} میلی بار بر روی زیر لایه‌های شیشه‌ای تمیز شده آماده شدند. زیر لایه‌ها در طول تبخیر در دمای اتاق نگهداری شدند. آهنگ تبخیر CuPc ۶ انگستروم بر ثانیه و ضخامت آن در طول لایه نشانی با استفاده از کریستال کوارتز کنترل می‌شد. تمام اندازه‌گیری‌های گزارش شده در این مقاله با لایه‌های با ضخامت 10 ± 200 nm انجام داده شده است. آهنگ تبخیر Al تحت عنوان الکتروود، ۲ انگستروم بر ثانیه و ضخامت نهایی آن 5 ± 100 nm اندازه‌گیری شده است.

برای این که بتوانیم اندازه‌گیری‌های الکتریکی را در گستره وسیع دمایی انجام دهیم از یک اتاقک فولادی ضد زنگ استفاده شد.

اندازه‌گیری‌های ac ذیل به وسیله LCR متر از نوع MT 4080A & MT 4080D صورت گرفته است:

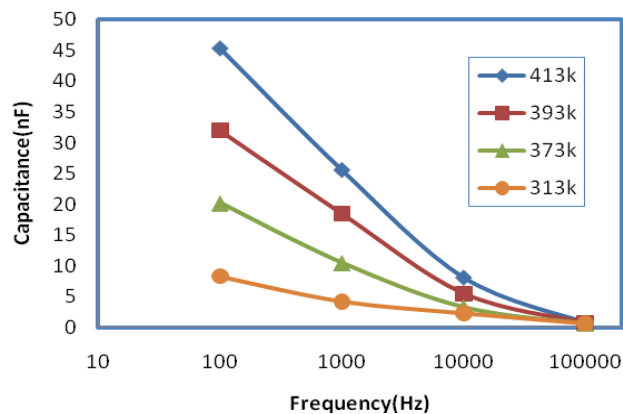
(۱) بستگی ظرفیت به فرکانس و درجه حرارت در محدوده 10^2 تا 10^5 هرتز و در فاصله دمایی ۳۰۰ تا ۴۲۰ درجه کلوین اندازه‌گیری شد.

(۲) بستگی عامل اتلاف ($\tan \delta$) برای همان محدوده فرکانس و دما بررسی شده است. از طریق این داده‌ها نمودار رسانندگی بر حسب فرکانس را رسم کردیم. همچنین با استفاده از نمودار δ بر حسب $1/T$ انرژی فعال‌سازی محاسبه شده است. در اندازه‌گیری‌های dc با استفاده از آمپرسنج حساس (Keithley) جریان مستقیم بر حسب دما اندازه‌گیری شده و با استفاده از شیب نمودار جریان بر حسب $1/T$ گاف انرژی CuPc محاسبه شده است.

بحث و نتایج

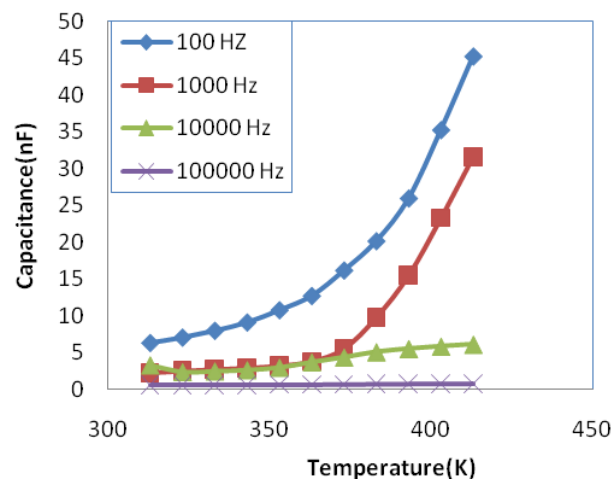
ظرفیت و عامل اتلاف: ظرفیت قطعه‌های ساندویچی لایه نازک CuPc بر حسب تابعی از فرکانس در محدوده 10^2 تا 10^5 هرتز در دماهای ۳۱۳، ۳۷۳، ۳۹۳، ۴۱۳ و ۳۱۳ کلوین اندازه‌گیری شد. چنان که در شکل ۱ نشان داده شده است با افزایش درجه حرارت تغییرات ظرفیت قطعه ساخته شده CuPc با کاهش فرکانس، افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد، ولی در دماهای پایین و فرکانس‌های بالا تغییر ظرفیت با فرکانس کمتر است. تغییرات ظرفیت گزارش شده در لایه‌های نازک فتالوسیانین کلروآلمینیوم، فتالوسیانین سرب و فتالوسیانین مولیبدنوم نتایج به‌دست آمده بالا را تأیید می‌کند [۹].

این نتایج به طور واضح تری در شکل ۲ نشان داده شده‌اند، ظرفیت بر حسب تابعی از دما برای فرکانس‌های



شکل ۱. تغییرات ظرفیت بر حسب فرکانس در دماهای مختلف

۱، ۲ تا 10^5 هرتز رسم شده است. مشاهده شده است که در فرکانس‌های پایین‌تر از 10^4 هرتز و درجه حرارت‌های بالاتر از 370°C ، تغییرات ظرفیت بر حسب دما بسیار محسوس است.



شکل ۲. تغییرات ظرفیت با دما در فرکانس‌های مختلف

هر دو نتیجه نشان داده شده در شکل ۱ و ۲ می‌تواند با تئوری گاسومی^۱ توصیف شود [۱۲]. در این مدل، فرض شده است که هر سیستم خازن شامل یک المان ظرفیت C است که فرکانس و دما روی آن اثر ندارد و یک المان مقاومت R دارد که در لایه دی الکتریک با C موازی است. هر دو R و C با r که به طول ماده بستگی دارد، سری هستند. الکترودهای طلا با فتالوسیانین‌ها اتصال اهمیت دارند [۱۳] ولی اتصال (انسدادی)^۲ با الکترودهای آلومینیومی به وجود می‌آید [۱۴]، [۱۵].

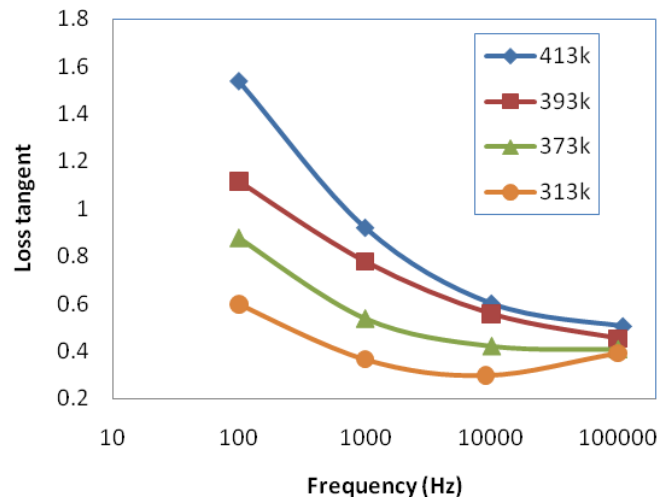
همچنین کاهش $\tan \delta$ ^۳ با افزایش فرکانس در شکل ۳ نشان داده شده است. در این نمودار - که $\tan \delta$ بر حسب فرکانس در دماهای مختلف را نشان می‌دهد- عامل اتلاف مینیمومی ($\tan \delta_{\min}$) را مشاهده می‌کنیم که با

۱. Goswami

۲. blocking

۳. Loss tangent

افزایش دما، به سمت فرکانس‌های بالاتر جابه‌جایی پیدا می‌کند، که این جابه‌جایی به سمت فرکانس‌های بالاتر با افزایش دما، به کاهش R با افزایش دما بستگی دارد. مقدار $\tan \delta_{\min}$ همچنین با افزایش دما افزایش می‌یابد. همچنین تغییراتی در عامل اتلاف نسبت به فرکانس، در لایه‌های نازک فتالوسیانین کلرو آلومینوم نیز مشاهده شده است [۱۶].



شکل ۳. تغییرات عامل اتلاف با فرکانس در دماهای مختلف

با توجه به مدل گاسومی، C_s و $\tan \delta$ و مقاومت معادل سری R_s به این صورت تعریف می‌شوند:

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

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

$$R_s = r + \frac{R}{\omega^2 R^2 C^2 + 1} \quad (3)$$

که ω فرکانس زاویه‌ای است.

در معادله (۱) با افزایش فرکانس مقدار C_s کاهش می‌یابد و در فرکانس‌های بالا به مقدار ثابت C میل می‌کند.

همچنین برای هر فرکانس، C_s با افزایش دما، افزایش می‌یابد، زیرا طبق رابطه زیر R با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند.

$$R = R_0 \exp \frac{\Delta E}{KT} \quad (4)$$

چنان که در شکل ۱ و ۲ مشاهده شد.

برای $r \gg R$ ، Al/CuPc/Al بنا بر این $\tan \delta$ به صورت $\tan \delta = \frac{1}{\omega RC} + \omega rC$ نوشته می‌شود. در این معادله در فرکانس‌های بالا ترم ω مطرح است در صورتی که در فرکانس‌های پایین ترم $\frac{1}{\omega}$ مطرح است. بنا بر این معادله (۲) نشان می‌دهد که در فرکانس‌های پایین، $\tan \delta$ با افزایش فرکانس، کاهش می‌یابد که در این صورت $\tan \delta_{\min}$ از $\omega_{\min} = \left[\frac{1}{rRC^2} \right]^{1/2}$ به دست می‌آید، همچنین این معادله نشان‌گر افزایش $\tan \delta$ با افزایش فرکانس در فرکانس‌های بالا است.

رسانندگی: رسانندگی با رابطه زیر تعریف می‌شود:

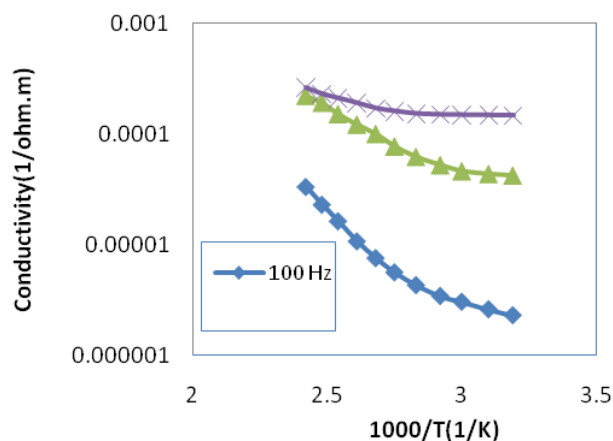
$$\sigma = \sigma_0(\omega) e^{\frac{-E_t}{KT}} \quad (5)$$

که E_t انرژی فعال‌سازی، K ثابت بولتزمن و σ_0 مقدار σ در $1/T=0$ هستند.

تغییرات σ بر حسب $1/T$ در فرکانس‌های ثابت 10^2 ، 10^4 و 10^5 هرتز در شکل ۴ نشان داده شده که انرژی فعال‌سازی برای آن‌ها با توجه به شیب نمودار $\ln \sigma$ بر حسب $1000/T$ به ترتیب 0.304 ، 0.215 و 0.58 الکترون‌ولت محاسبه شده است.

در شکل ۴ این کاهش در انرژی فعال‌سازی با افزایش فرکانس، با توجه به کاهش شیب نمودار با افزایش فرکانس قابل مشاهده است. متوسط انرژی فعال‌سازی برابر 0.19 ± 0.02 الکترون‌ولت است، که این مقدار برای H_2Pc و ZnPc به ترتیب 0.29 و 0.33 الکترون‌ولت گزارش شده است [۱۷]، [۱۸].

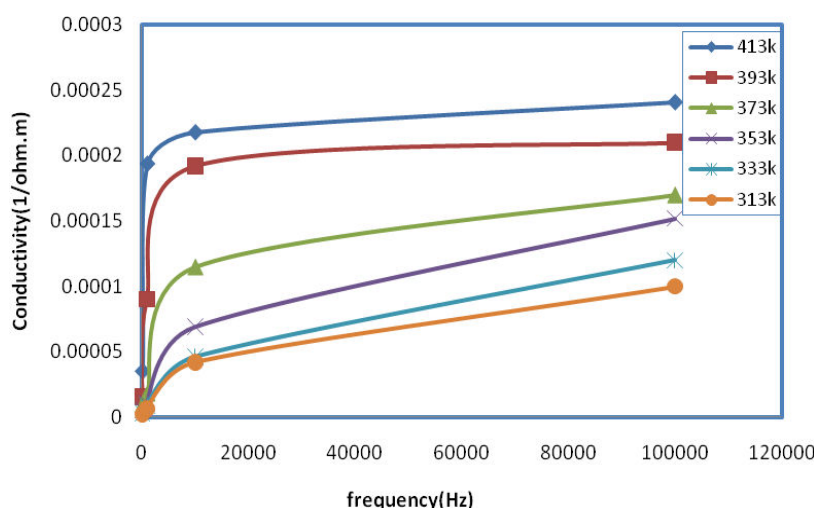
در فرکانس‌های پایین و دماهای بالا، مکانیسم هدایت الکتریکی عمدتاً نواری است چون با افزایش درجه حرارت، رسانندگی افزایش می‌یابد. در فرکانس‌های بالاتر از 10000 هرتز و در درجه حرارت‌های پایین، با افزایش دما تغییرات چندانی در رسانندگی مشاهده نمی‌شود؛ در نتیجه مکانیسم هدایت الکتریکی جهشی با برد متغیر (VRH) است.



شکل ۴. بستگی رسانندگی σ به $1/T$ در فرکانس‌های مختلف

مدل VRH یک مکانیسم رسانندگی ممکن در فتالوسیانین‌های لایه نازک است که با مشاهدات تجربی در دماهای پایین و خیلی پایین تأیید شده است. بر اساس بستگی دمایی رسانندگی، لیموگین^۱ و ایون^۲ در سال (۱۹۸۵) مکانیسم رسانندگی VRH را در نمونه‌های *FePc* و *CoPc* مشاهده کردند [۱۹]. به طور مشابه، گولد^۳ در سال (۱۹۸۹) همین مدل را برای لایه‌های نازک *CuPc* پیشنهاد کرد [۲۰].

توضیحات بالا در شکل ۵ نیز قابل مشاهده است که در آن داده‌های رسانندگی ac بر حسب فرکانس در دماهای ثابت رسم شده است. با توجه به این نمودار نیز مشاهده می‌کنیم که در فرکانس‌های بالا و درجه حرارت‌های پایین مکانیسم هدایت از نوع جهشی با برد متغیر، و در فرکانس‌های پایین و درجه حرارت‌های بالا از نوع نواری است، که به صورت گذار الکترونی بین نوار ظرفیت و سطوح تله تعریف می‌شود. نتایج مشابهی در بررسی مکانیسم هدایت الکتریکی در قطعات ساندویچی Au/Bu-PBD/Au مشاهده شده است [۲۱].



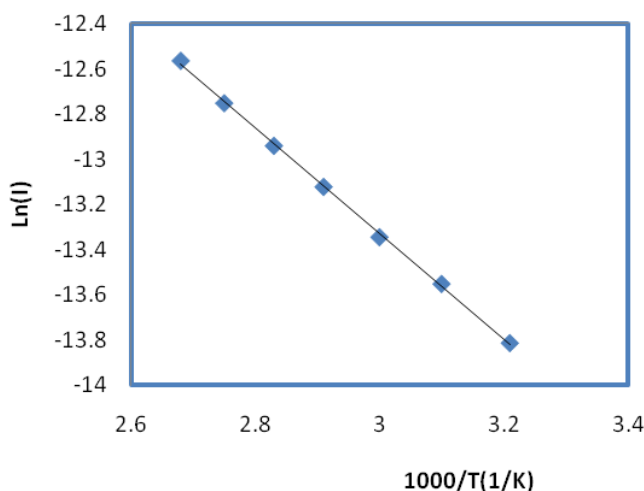
شکل ۵. بستگی رسانندگی ac به فرکانس در دماهای مختلف

اندازه‌گیری dc : در شکل ۶ تغییرات رسانندگی dc بر حسب $1/T$ نشان داده شده است. با توجه به معادله (۴) که در آن R_0 ثابت و ΔE انرژی فعال‌سازی است، و با استفاده از شیب این نمودار انرژی فعال‌سازی *CuPc* برابر 0.2 ± 0.2 الکترون ولت و گاف انرژی آن در حدود 0.41 ± 0.2 الکترون ولت محاسبه شده است. بنا بر این چنان که مشاهده می‌کنیم متوسط انرژی فعال‌سازی رسانندگی ac در درجه حرارت‌های بالا که در حدود 0.19 الکترون ولت محاسبه شد، با تقریب خوبی برابر انرژی فعال‌سازی در رسانندگی dc است، که این خود تأییدی بر غالب شدن تئوری نواری در مکانیسم هدایت الکتریکی در دماهای بالا است [۲۲].

۱. Le Mogin

۲. Even

۳. Gould



شکل ۶. تغییرات جریان I بر حسب 1/T

نتیجه گیری

اندازه‌گیری‌های الکتریکی ac و همچنین dc به صورت تابعی از دما برای بررسی الکترونیکی لایه‌های نازک CuPc و تشخیص مکانیسم رسانندگی در آن‌ها، تحت شرایط مختلف انجام داده شد. در محدوده فرکانس‌های 10^2 تا 10^5 هرتز در دماهای مختلف مشاهده شد که تغییرات ظرفیت این قطعه‌های آماده شده با تبخیر حرارتی، نسبت به تغییرات فرکانس به‌خصوص در دماهای بالا بسیار محسوس است، به‌طوری که مقادیر ظرفیت و عامل اتلاف با افزایش فرکانس، کاهش و مقدار ظرفیت با افزایش دما، افزایش می‌یابد. مکانیسم رسانندگی قطعه‌های ساندویچی Al/CuPc/Al به درجه حرارت و فرکانس اعمال شده بستگی دارد. مشاهده شد که مکانیسم هدایت در فرکانس‌های بالا و درجه حرارت‌های پایین از نوع جهشی با برد متغیر، و در فرکانس‌های پایین و درجه حرارت‌های بالا، از نوع نواری است. و در نهایت گاف انرژی ماده با استفاده از شیب نمودار جریان بر حسب 1/T محاسبه شد.

منابع

1. R. D. Gould, R.I. Blyth, phys. stat. sol. (a) 120 (1990) K57.
2. H. Yanagai, H. Kataura, Y. Ueda, J. Appl. Phys. 75 (1994) 568.
3. A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, IEEE Trans. Electron Devices, 44 (1997) 1204.
4. P. M. Burr, P. D. Jeffery, J. D. Benjamin, M.J. Uren, Thin solid films, 151 (1987) L111.
5. A. K. Abbas, A. Krier, R. A. Collins, J. Phys. D: Appl. Phys. 26 (1993) 1120.
6. G. Susich, Anal. Chem, 22 (1950) 425.
7. A. A. Ebert, Jr. H. B. Gottlieb, J. Amer. Chem. Soc, 74 (1952) 3806.

8. M. Shigemitsu, Bull. Chem.Soc, Jap, 32 (1959) 607.
9. Yu. A. Vidadi, L. D. Rozenshtein and Chistyakov, Soviet Phys Solid state (1963) 173.
10. A. Arshak, S. Szleetni and A. Arshak, Sensors, 2 (2002) 174.
11. R. D. Gould, T. S. Shafai, Thin Solid Films 373 (2000) 89.
12. A. Goswami and A. P. Goswami, Thin Solid Films, 16 (1973) 175.
13. M. E. Azim-Araghi and A. Karier, Pure Appl Opt. 6 (1997) 443.
14. B. Boudjema, G. Guillaud, M. Gamoudi, M. Maitrot, J. Andre, M. Martin and J. Simon, J. Appl. Phys, 56 (1984) 2323.
15. A. K. Abass, A. Krier, R. A. Collins, phys. stat. sol. (a) 142 (1994) 435.
16. M. E. Azim-Araghi, Indian Journal of Pure and Applied Physics, 45 (2007) 40.
17. A. S. Riad, Physica B270 (1999) 148.
18. A. S. Riad, M. T. Korayem, T. G. Abdel-Malik, Physica B270 (1999) 140.
19. J. Le Mogin, R. Even, J. Chem. Phys. 83 (1985) 6472.
20. A. K. Hassan, R. D. Gould, J. Phys: Condens. Matt. 1 (1989) 6679.
21. M. E. Azim-Araghi, D. Campbell, Thin Solid Films, 320 (1998) 320.
22. S. Darvish, International Journal of Pure and Applied Physics, 1, No. 2 (2005) 165.