

SŁAWOMIR SZCZEPANIAK  
JÓZEF ŚWIĄTEK

## STRUKTURA PUŁAPKOWA W KRYSZTAŁACH P-DWUFENYL – TCNQ

### I. Wstęp

Organiczne związki półprzewodnikowe wykazują szereg interesujących właściwości fizycznych nie spotykanych w substancjach nieorganicznych. Duża gęstość stanów zlokalizowanych w tych materiałach decyduje o mechanizmie transportu i rodzaju przewodnictwa, natomiast ich rozkład energetyczny wpływa bezpośrednio na kształt charakterystyki prądowo-napięciowej.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań struktury pułapkowej monokryształu p-dwufenyl – TCNQ, substancji należącej do grupy węglowodorów aromatycznych o strukturze krystalicznej typu antracenu, uzyskanych przy wykorzystaniu techniki prądów termicznie wymuszonych.

### II. Wprowadzenie teoretyczne

Jedną z głównych metod analizy struktury pułapkowej półprzewodników jest metoda prądów termicznie stymulowanych (TSC). Opracowano ją w zasadzie dla półprzewodników klasycznych o szerokich pasmach przewodnictwa. Przyjmując jednak, że stanem pułapkowym nazywamy stan lokalny, na którym dozwolona energia nośnika jest mniejsza niż energia tegoż nośnika w paśmie, w którym zachodzi transport metodę tę możemy zastosować do kryształów molekularnych licząc głębokość pułapki w odniesieniu do poziomów przewodzenia. Metoda omawiana pozwala na określenie głębokości energetycznej pułapek, a w niektórych przypadkach również na określenie innych parametrów, takich jak: czynnik częstości ucieczki nośnika, czas życia nośnika ładunku w pułapce oraz przekrój czynny na wychwyty nośnika ładunku przez obszar pułapkowy.

Istota metody TSC jest prosta: wzbudzamy próbkę w niskiej temperaturze, a następnie podnosimy temperaturę z określoną prędkością rejestrując zależność natężenia prądu od temperatury. Bardzo różnorodne i często

skomplikowane są metody analizy tych zależności. Ich celem jest powiązanie danych doświadczalnych takich jak położenie i kształt pików TSC, z poszukiwanymi parametrami pułapek.

Należy rozważyć następujące przypadki:

a) nie występuje powtórne pułapkowanie, tzn. nośnik ładunku raz wyzwolony nie może być po raz drugi zapałkowany. Wtedy

$$S_R \gg S_T$$

gdzie:  $S_R$  – przekrój czynny na rekombinację

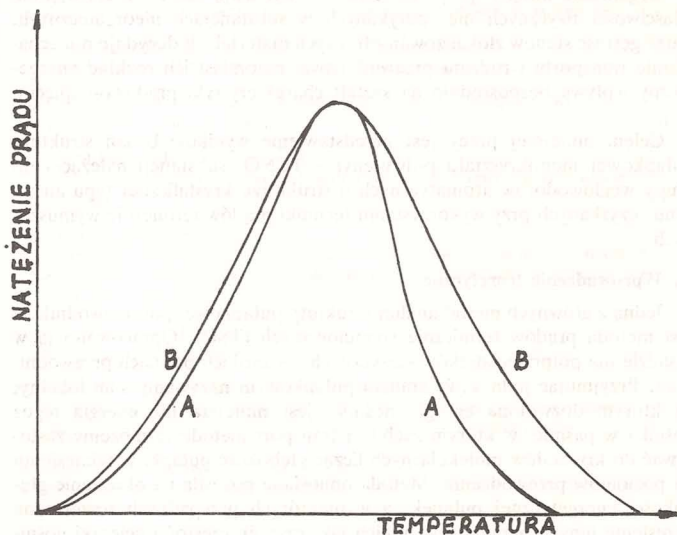
$S_T$  – przekrój czynny na powtórne pułapkowanie

b) obecne jest powtórne pułapkowanie. Wówczas

$$S_R \approx S_T$$

lub

$$S_R \ll S_T \text{ (szybkie powtórne pułapkowanie)}$$



Rys. 1. Krzywe TSC dla tej samej wartości energii pułapki  $E_T$

A – bez powtórnego pułapkowania

B – w obecności powtórnego pułapkowania

Fig. 1. TSC curves for the trap energy  $E_T$

A – without retrapping

B – with retrapping

Dla każdego z tych przypadków krzywa TSC opsyjająca poziom pułpkowy ma nieco inny kształt. Na rys. 1. przedstawiono kształt teoretyczny krzywej prądów termicznie wymuszonych dla obu przypadków. Widać na rysunku wyraźnie różną szerokość połówkową pików.

Kryterium (oparte na szerokości połówkowej piku) umożliwiające dokonanie szybkiej oceny, który z wyżej przedstawionych przypadków zachodzi, podali Randall i Wilkins [1].

Istnieje wiele metod wyznaczania parametrów pułapek. Omówimy pokrótce niektóre z nich, najczęściej wykorzystywane w praktyce.

1. Randall [2] w 1945 roku ogłosił pracę dotyczącą termicznego jarzenia, w której podał następującą empiryczną zależność między maksimum jarzenia, a głębokością pułapki:

$$E_T = AkT_m \quad A = \text{const.} \quad \epsilon < 20 - 29 > \quad (1)$$

gdzie:  $k$  – stała Boltzmanna

$T_m$  – temperatura w stopniach Kelvina odpowiadająca maksymalnej wartości prądu TSC.

Zależność ta zakłada brak powtórnego pułapkowania, a  $A$  jest funkcją przekroju czynnego pułapki. Wzór Randalla, użyteczny z uwagi na swoją prostotę, daje dużą niepewność wyniku i z tego względu może być użyteczny jedynie do bardzo przybliżonej oceny  $E_T$ .

2. Metoda Bootha [3], w której wykorzystuje się dwie prędkości grzania pozwala wyznaczyć głębokość energetyczną pułapki oraz częstość ucieczki nośnika z pułapki. Metoda ta, przy założeniu braku wtórnego pułapkowania, opiera się na pomiarze przesunięcia temperatury maksimum piku TSC przy zmianie szybkości ogrzewania próbki. Ze wzrostem szybkości grzania maksimum piku przesuwają się w kierunku wyższych temperatur. Głębokość energetyczną pułapki określa wzór:

$$E_T = k \frac{T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \left| \frac{\beta_1 T_{m2}^2}{\beta_2 T_{m1}^2} \right| \quad (2)$$

gdzie:  $\beta_1, \beta_2$  – szybkość ogrzewania próbki

$T_{m1}, T_{m2}$  – temperatury odpowiadające maksimum piku odpowiednio dla  $\beta_1$  i  $\beta_2$ .

Znając głębokość pułapki można określić częstość ucieczki nośnika pułapki –  $\nu$ , z zależności

$$\nu = \frac{\exp \left| \frac{E_t}{k T_m} \right|}{\frac{k T_m^2}{E_t \beta}} \quad (3)$$

3. Metoda Grossweinerja [4] wymaga następujących założeń:

$$S_T \ll S_R, \frac{E_T}{k T_m} > 20 \quad \text{oraz} \quad \frac{N_C S_T v}{\beta} > 10^7 \quad (4)$$

gdzie:  $N_C$  – gęstość stanów w paśmie przewodnictwa  
 $v$  – prędkość termiczna nośnika ładunku

Metoda Grossweinerja, bardzo często wykorzystywana w praktyce, prowadzi do następujących zależności na głębokość energetyczną pułapki, częstość ucieczki nośnika z pułapki i przekrój czynny na pułapkowanie:

$$E_T = 1,51 k \frac{T_m T'}{T_m - T'} \quad (5)$$

gdzie:  $T'$  – temperatura na wznoszącej części piku odpowiadająca połowie maksimum piku.

$$v = \frac{3 T' \beta}{2 T_m (T_m - T')} \exp \frac{E_T}{k T_m} \quad (6)$$

$$S_T = \frac{3 T' \beta}{2 N_C v T_m (T_m - T')} \exp \frac{E_T}{k T_m} \quad (7)$$

4. Uogólniona metoda analizy piku TSC [5].

Stanowi ona rozwinięcie metody Grossweinerja. Wykorzystuje się w niej temperaturę maksimum piku oraz temperaturę  $T_i$ , w której intensywność piku (w części narastającej) jest równa:

$$I_n = \frac{1}{n} I_m \quad (8)$$

gdzie: intensywność piku w  $T_m$

Również ta metoda zakłada brak powtórnego pułapkowania ( $S_T \ll S_R$ )  
 Formuła pozwalająca na wyliczenie głębokości pułapki ma postać:

$$E_i = A k \frac{T_m T_i}{T_m - T_i} \quad (9)$$

$$A = -\ln \frac{1}{n} + \sum_{j=0}^{n-1} |-1|^j \frac{|j+1|!}{A^j} \left| \frac{\Delta T}{T_j} \right|^j \left[ 1 - \left| \frac{T_i}{T_m} \right|^{j+2} e^{-A} \right] \quad (10)$$

gdzie:  $\Delta T = T_m - T_i$

$n$  – przyjmuje wartość od 1,1 do 5

$A$  – w zależności od  $n$  i  $T$  zawiera się w granicach od 0,5 do 2,5

Warunkiem dokładności tej metody, podobnie jak poprzedniej jest duża precyzja pomiaru temperatury. Współczynnik  $A$  powinien być wyznaczony z dokładnością większą o jeden rząd wielkości niż  $T$ .

5. Metoda Garlicka i Gibbsona [6] pomiaru głębokości pułapek opiera się na fakcie, że dla temperatur bliskich temperaturze początkowej ogrzewania próbki, odcinek krzywej TSC narasta wykładniczo, co w konsekwencji pozwala zapisać następującą zależność:

$$J | T | = \text{const.} \exp \left| - \frac{E_T}{k T} \right| \quad (11)$$

Jest to metoda niezależna od kinetyki rekombinacji. Wartość  $E_T$  znajdujemy z nachylenia wykresu  $\ln J$  w funkcji  $\frac{1}{kT}$ .

Wielkość błędu tej metody jest uzależniona od głębokości pułapki oraz wymaga maksymalnej liniowości wzrostu temperatury i dobrze odizolowanego piku TSC, aby można było obserwować jego początkowy przebieg (narastanie). 6. Metoda Shigeyoshi Maehta i Kiyokazu Sakagushi [7] jest podobna pod pewnymi względami do metody Garlicka i Gibbsona, a polega na znalezieniu nachylenia stycznej w arbitralnie dobranym punkcie narastającej części piku TSC. W przeciwieństwie do metody poprzedniej wykorzystuje ona górną część krzywej od  $0,2 J_m$  do  $0,95 J_m$ . Stanowi to niewątpliwie jej zaletę z punktu widzenia eksperymentu, gdyż łatwiej zarejestrować maksimum niż początek narastania piku. Głębokość energetyczną pułapki można określić za pomocą następującego równania:

$$E_T = \frac{-G k}{1 - R^2 \exp \frac{E_T}{R k T_m (1 - R)}} \quad (12)$$

gdzie:  $G$  – nachylenie stycznej do krzywej TSC

$$R = \frac{T}{T_m}$$

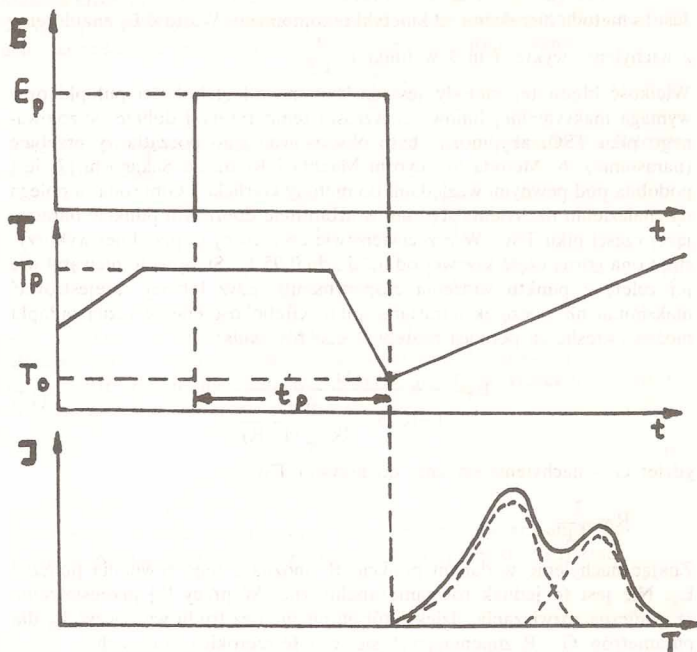
Znając nachylenie w danym punkcie  $R$ , można z tego równania policzyć  $E_T$ . Nie jest to jednak równanie analityczne. W pracy [7] przedstawione są graficzne rozwiązania, dzięki którym można bez trudu wyznaczyć  $E_T$  dla parametrów  $G$  i  $R$  zmieniających się w dość szerokich granicach.

Omówione metody analizy krzywych TSC są najczęściej wykorzystywane przy określaniu parametrów pułapek w materiałach wysokooporowych. Obarczone są one błędem nie mniejszym niż 5%.

### III. Przygotowanie próbek i przebieg eksperymentu

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań kompleksu p-dwufenylu z TCNQ (BP-TCNQ) tworzącego kryształy w formie mieszanych kolumn. Długie czerwone igłowe kryształy p-dwufenylu z TCNQ były uzyskane

przez powolne odparowanie z ciepłego roztworu  $\text{CH}_3\text{CN}$ , w którym to uprzednio był rozpuszczony p-dwufenyl i TCNQ w ilościach równomolowych. Analiza składników dowiodła, że kompleks ma skład 1:1 [8]. Podczas badań TSC kryształy p-dwufenyl-TCNQ były mocowane do podłoża mikowego za pomocą pasty srebrnej P-129 (producent Unitra=Cemat, Warszawa). Pasta ta stanowiła w tym przypadku również elektrody



Rys. 2. Przebieg eksperymentu TSC

$E_p$  – pole elektryczne w którym próbka jest polaryzowana (wstrzykiwanie nośników)

$T_p$  – temperatura polaryzacji

$T_0$  – najniższa temperatura eksperymentu

$t_p$  – czas polaryzacji

Fig. 2. Schem of a TSC experiment

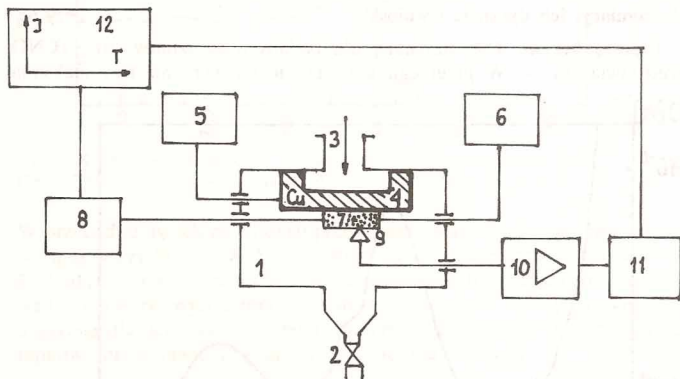
$E_p$  – electric field at which the sample is polarized (injecting of carriers)

$T_p$  – temperature of polarization

$T_0$  – lowest temperature of the experiment

$t_p$  – time of polarization

pomiarowe, do których przykładano napięcie wstrzykujące nośniki ładunku do obszaru próbki. Badania własności elektrycznych kryształu BP-TCNQ były związane z pomiarem natężenia prądu elektrycznego płynącego przez objętość próbki. Wartość zmieniającego się natężenia prądu mierzono stosując elektrometr typu Cary 401 z przystawką typu 401 firmy VARIAN, USA. Napięcie przykładane do elektrod próbki było regulowane skokowo przy wykorzystaniu zasilacza stabilizowanego Z-5001 produkowanego przez INCO. Temperaturę próbki mierzono przy użyciu termopary miedź-konstantan. Odczyt temperatury realizowano wykorzystując cyfrowy czytnik temperatury. Zmiany prądu w funkcji temperatury rejestrowano używając rejestratora XY firmy RIKEN DENHI CO, LTD, model D-8CP produkcji japońskiej. Wszystkie pomiary elektryczne przeprowadzono w próżniostecznej komorze metalowej zainstalowanej na stanowisku próżniowym SP 800P produkcji Zakładów Techniki Próżniowej w Koszalinie. Komora ta spełniała jednocześnie funkcję ekranu badanej próbki. Przy użyciu tej komory ze specjalnym stolikiem wykonanym z miedzi można było przeprowadzić pomiary w zakresie temperatur od 100K do 320K. Niskie temperatury otrzymywano przez dozowanie ilości ciekłego azotu do specjalnego zbiornika-



Rys. 3. Schemat blokowy układu do pomiaru TSC

1 - kriostat, 2 - zawór próżniowy, 3 - doprowadzenie ciekłego azotu, 4 - stolik pomiarowy, 5 - układ liniowego wzrostu temperatury, 6 - zasilacz stabilizowany, 7 - badana próbka, 8 - elektrometr z przystawką, 9 - termopara, 10 - wzmacniacz termoparowy, 11 - czytnik temperatury, 12 - rejestrator

Fig. 3. The block diagram of apparatus for TSC measurements

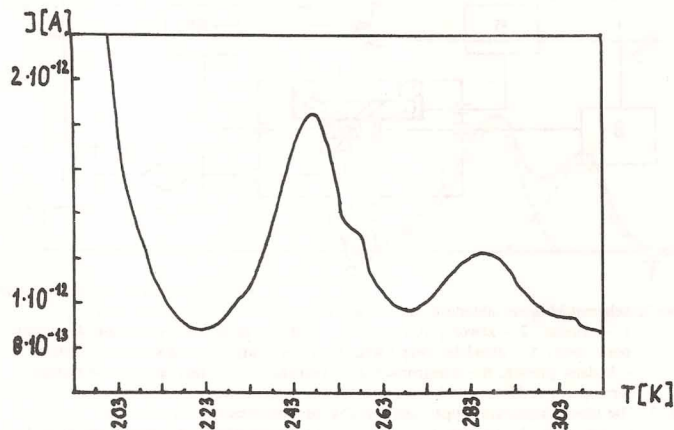
1 - cryostat, 2 - vacuum valve, 3 - liquid nitrogen supply, 4 - measurement table, 5 - electric heater, 6 - power supply, 7 - sample, 8 - electrometer, 9 - thermocouple, 10 - termocoupling amplifier, 11 - temperature controller, 12 - recorder

ka, którego dno stanowił stolik pomiarowy, i na którym umieszczona była badana próbka. Wymaganą szybkość ogrzewania uzyskiwano przez specjalnie do tego celu wykonany grzejnik umieszczony w stoliku pomiarowym i współpracujący z nim regulator temperatury typu 650 wyposażony w przystawkę mocy typu 651 (oba urządzenia produkowane przez UNIPAN). Pomiary TSC przeprowadzono w próżni  $10^{-3}$ Pa. Przebieg eksperymentu przedstawiono schematycznie na rys. 2.

W określonej temperaturze polaryzacji  $T_p$  przykładane jest do próbki pole elektryczne wstrzykujące nośniki w czasie  $t_p$ . Następnie próbka jest schładzana do temperatury  $T_0$ , w której usuwane jest zewnętrzne pole elektryczne i najczęściej przykładane jest niewielkie pole wyciągające, przeciwnie zwrócone do wstrzykującego, a próbka jest liniowo ogrzewana ze znaną szybkością. Zapełnianie pułapek odbywało się przy napięciu  $U=100$ V, w temperaturze 313K. Następnie próbkę schładzano do temperatury ok. 190K. Wyciąganie nośników z obszarów pułapkowych odbywało się przy napięciu  $U=10$ V przy powolnym liniowym ogrzewaniu próbki z szybkością 0,067K/s. Schemat blokowy układu do pomiaru prądów termicznie stymulowanych przedstawia rys. 3.

#### IV. Pomiary, ich dyskusja i wnioski

Typową krzywą TSC uzyskaną dla badanych kryształów BP-TCNQ przedstawia rys. 4. W przebiegu krzywej można wyróżnić trzy maksima



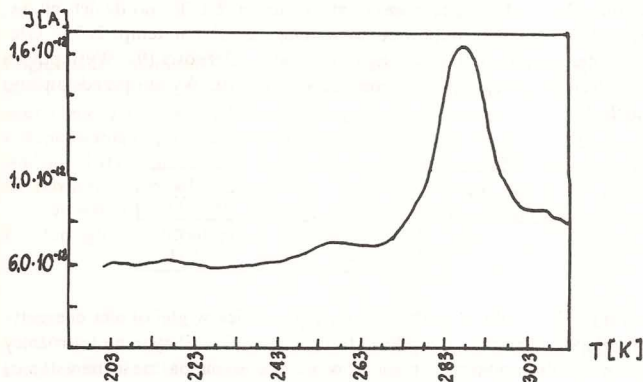
Rys. 4. Krzywa TSC dla BP - TCNQ

Fig. 4. TSC curve for BP - TCNQ



prądowe odpowiednio dla temperatur: 247K, 258K, 287K. Aby do obliczeń zastosować metodę Grossweinerja trzeci pik (temp. 287K), poddano termicznemu oczyszczaniu. W wyniku tego zabiegu otrzymano krzywą przedstawioną na rys. 5.

Stosując ww. metodę obliczeniową do oczyszczonego piku określono głębokość energetyczną pułapki  $-E_T$ , czas życia nośnika ładunku w pułapce  $-\tau_o$ , częstość ucieczki nośnika z pułapki  $-\nu_t$  i przekrój czynny na wychwyty nośnika ładunku przez obszar pułapkowy  $-S_T$ .



Rys. 5. Krzywa TSC otrzymana w wyniku termicznego oczyszczania piku.

Fig. 5. TSC curve received as a result of thermal cleaning of the peak.

W przypadku dwóch pierwszych pików oszacowano głębokość energetyczną pułapek korzystając z zależności empirycznej podanej przez Randalla (wzór 1). Stałą A, przy założeniu braku zależności przekroju czynnego na wychwyty od temperatury, wyznaczono podstawiając głębokość energetyczną pułapki uzyskaną dla oczyszczonego piku. Parametry charakteryzujące obszary pułapkowe przedstawiono w tabeli 1 (wyliczone  $A=29,5$ ).

Tabela 1.

Material	$T_m$ [K]	$T'$ [K]	$E_T$ [ev]	$\tau_o$ [s]	$\nu_t$ [s <sup>-1</sup> ]	$S_T$ [m <sup>2</sup> ]
BP - TCNQ	247		0,63	$7,05 \cdot 10^{-14}$		
	258		0,66	$6,44 \cdot 10^{-14}$		
	287	273	0,73	$7,67 \cdot 10^{-14}$	$5,79 \cdot 10^7$	$2,42 \cdot 10^{-22}$

Do obliczenia  $E_T$  użyto metody Grossweinerja (wzór 5).

Aby podstawowe równanie tej metody było słuszne, musi zachodzić nierówność (4). Sprawdzono, że w omawianym przypadku

$$\frac{E_T}{k T_m} = 29,5 > 20; \quad \frac{N_C v S_t}{\beta} = 8,6 \cdot 10^8 > 10^7$$

W celu potwierdzenia otrzymanych wyników, przedstawionych w tabeli 1, przeprowadzono obliczenia wykorzystując uogólnioną metodę analizy szerokości pików TSC. Metodę tę można było zastosować tylko do dwóch pików, których  $T_m$  przypadła odpowiednio w temp. 247K i w temp. 287K. Głębokość energetyczną pułapek –  $E_T$  określono z zależności (9). Występującą w tej zależności stałą  $A$  wyznaczono ze wzoru (10). Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Material	$T_m$ [K]	$T_1$ [k]	A	$E_T$ [eV]
BP-TCNQ	247	239	1,15	0,73
	287	273	1,54	0,74

Porównując  $E_T$  z tabl. 1 i tabl. 2 widać, że różnica w głębokości energetycznej pułapek występuje dla pików, którego  $T_m = 247K$ . Przyczyną tej różnicy może być wpływ płytszych poziomów pułapkowych na część narastającą krzywej TSC, założony przy stosowaniu tej metody analizy widma prądów termicznie wymuszonych. Z wyliczonego przekroju czynnego na wychwytywanie nośnika i wynoszącego  $2,42 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2$  można wnioskować, że za pik o głębokości energetycznej 0,73eV (tabela 1) odpowiedzialne są obojętne centra pułapkowe (9). Prawdopodobnie źródeł tych stanów należy szukać w nie skompensowanych, dalekozasięgowych polach naprężeń, występujących w kryształach o dostatecznie dużych rozmiarach i znacznej gęstości dyslokacji. Dyslokacje tworzą się pod działaniem naprężeń mechanicznych, powstających w kryształach w czasie przebiegu procesu krystalizacji, wzrostu kryształów, jak również ich ogrzewania czy też chłodzenia. Gęstość dyslokacji w molekularnym kryształach zależy w wyraźny sposób od technologii jego otrzymywania. Największa gęstość dyslokacji występuje w kryształach otrzymywanych z roztworu, a więc także w przypadku badanego materiału. W realnym kryształach mają miejsce różnorodne strukturalne niejednorodności i defekty sieci. Translacyjna symetria w całej objętości kryształu nie jest zachowana. Wyraźne zmiany w głębokości pułapek zachodzące w kolejnych cyklach pomiarowych dla pików, których maksima przypadają

odpowiednio w temperaturach 247K i 258K, można tłumaczyć przemieszczeniem się defektów w wyniku wystarzenia.

Przykładowo:

Cykl pomiarowy	Temp. spektrum energetycznego
1	238 K
2	242 K
10	245 K
14	247 K

Pogłębianie się pułapek potwierdza gromadzenie się dyslokacji w duże skupienia. Możliwe, że powierzchnie graniczne w BP-TCNQ (np. powierzchnie ziaren krystalicznych) odgrywają decydującą rolę w procesie pułapkowania i są miejscem skupiania się dyslokacji. Pomiary TSC przeprowadzane były w próżni  $10^{-3}$  Pa i nie można wykluczyć absorbowania gazów na powierzchni próbki. Gazy mogły być absorbowane również w procesie otrzymywania próbek. W takim materiale jak BP-TCNQ mogą one być źródłem głębokich pułapek.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] I.T. Randall, M.H.F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. 184 A, 347, 366 (1945)
- [2] I.T. Randall, M.H.F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. 184 A, 365 (1945)
- [3] A. Booth, Canad. J. Chem., 23, 214 (1954)
- [4] L.I. Grossweiner, J. Appl. Phys. 24, 1306 (1953)
- [5] S. Maeha, K. Sakagushi, Jpn. J. Appl. Phys., o. 19, no. 4, 1980
- [6] G.F. Garlick, A.P. Gibbson, Proc. Phys. Soc. (London), 60, 574 (1948)
- [7] S. Maeha, K. Sakagushi, Jpn. J. Appl. Phys., o. 19, no. 3, 1980
- [8] E.I. Kamitsos et al., J. Molecular Struktura, 143, 211-214 (1986)
- [9] J. Świątek, Podstawy fizyczne mikroelektroniki, Wydawnictwo WSP, Częstochowa 1983

SŁAWOMIR SZCZEPANIAK  
JÓZEF ŚWIĄTEK

#### TRAP STRUCTURE OF CRYSTALS P-BIPHENYL - TCNQ

#### SUMMARY

The method of thermally stimulated currents (TSC) was used for study of trap structure of p-biphenyl-TCNQ complex at temperature range 180-320 K. Trap depths, the capture cross section for trapping and the attempt-to-escape frequency factor have been calculated.