------مجلة علوم الرافدين، المجلد 22، العدد 3، ص 111-121،2011------

دراسة الخواص الكهربائية لثنائي شوتكي لشبه الموصل العضوي (n-Malachite green)

إسماعيل خلف عباس **زهراء هلال أحمد**

قسم الفيزياء

كلية العلوم

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 12/ 11 / 2010 ؛ تاريخ القبول 25 / 4 / 2011)

الملخص

في هذا البحث، تم تصنيع ثنائي شوتكي باستخدام مادة شبه موصلة عضوية (n-Malachite green) نقية وبسمك 1.43 µm عند درجة حرارة الغرفة، أما الأقطاب والتماسات الأومية فكانت من الأنديوم والألمنيوم على التعاقب ورسبت بطريقة التبخير الحراري وبسمك 1000Å. إن خواص I-V قد تمت دراستها عند درجة حرارة الغرفة في حالتي الاضاءة والظلام، وقد أظهر النموذج خواص ثنائي شوتكي. تم حساب عامل المثالية (n) وكانت قيمته 3.3. وكذلك تم دراسة علاقة التوصيلية مع درجة الحرارة في حالة الإضاءة ومنها تم حساب حاجز الجهد (Φ_{Bn}) وطاقة التنشيط (E_a) وكانت قيمتيهما 1.71 eV و 0.22 eV عند درجة حرارة الغرفةعلى التعاقب وعند درجة حرارة عالية كانت قيمتيهما 1.18 eV و 0.368 eV على التعاقب. واخيرا تم حساب المقاومة المتوالية (R_s) وكانت قيمتها 2.09 kΩ .

الكلمات الدالة : شبه الموصل العضوي، ثنائي شوتكي، كهربائي .

Study of the Electrical Characteristics of Schottky Organic Semiconductor (n-Malachite green), Diode

Ismail K. Abbas **Zahraa H. Ahmed**

Department of Physics
College of Science
Mosul University

ABSTRACT

In this research, Schottky diodes were fabricated using the pure organic semiconductor n- malachite green with thickness 1.43 µm at room temperature. The electrodes and the

ohmic contacts were Indium and aluminum respectively. These materials were deposited by vacuum evaporation process with thickness 1000Å. Current-Voltage characteristics were studied at room temperature in dark and light, and the sample showed the characteristic of schottky diode. The calculated value of ideal factor (n) is 3.3. We study the variation of conductivity with temperature in light from which the potential barrier (Φ_{Bn}) and activation energy (E_a) were calculated and their values are 1.71 and 0.22 eV at room temperature respectively. But at higher temperature their values are 1.18 and 0.368 eV respectively. Finally the series resistance (R_s) also had been calculated and its value is 2.09 kΩ.

Keywords : Organic Semiconductor, schottky diode, electrical .

المقدمة

تمكن العالمان شوتكي وموت عام 1938 من المساهمة في تطوير الصناعات الألكترونية وذلـك مـن خلال محاولاتهم المكثفة في دراسة حاجز الجهد الناتج من الشحنة الفضائية علـى سـطح شـبه الموصـل اللاعضوي مثل (Si, Ge). وخلال العقود القليلة المنصرمة اصبح هناك اهتمام كبير لتبديل اشباه الموصلات اللاعضوية الاعتيادية باشباه الموصلات العضوية في الاجهزة الكهربائية والبصرية (Seyd Abthagir and Saraswathi, 2001). ولغرض تحقيق هذا الهدف فقد استخدمت المواد العضوية المتاصرة وهكذا استمرت صناعة النبائط الالكترونية من هذه المواد وبلغت ماوصلت إليه من أجهزة اتصال متقدمة. لقد تـم صـناعة الخلايا الشمسية ذات المساحات الكبيرة واستخداماتها المرنة وكذلك صناعة الثنائيات العضوية الباعثة للضوء (OLED) (Organic Light Emitting Diode) والترانزسـتورات العـضوية (Organic Field Effect Transistors) (OFET) وكانت الميزة الرئيسة لهذه الأجهزة الكلفة الواطئة وسـهولة التـصنيع والمرونـة الميكانيكية (Wudyalew, 2007). ومن الواضح أن الاتصال الأومي مطلوب لكل نبيطة شـبه موصـل لأن الاتصال النهائي للرقاقات الالكترونية هي المعدن، والاتصال الأومي هو عبارة عن منطقة في نبيطـة شـبه الموصل والتي تحضر ليكون منحني التيار- فولتية (I-V) للجهاز خطي ومتماثل، وإذا كانت هـذه العلاقـة (I-V) ليست خطية وغير متماثلة فسيكون الاتصال عائقاً، ويسمى اتصال شوتكي (Pfeiffer *et al*., 2003). عامل المثالية (Ideality factor n) ومن تقارير بحثية كثيرة تشيران قيمته تتراوح من 2 الى 11. إن عمـل الجهاز (النبيطة) ممكن تحسينها من خلال العمل الدقيق في عملية ترسيب الغشاء الرقيق للمـادة العـضوية. عادةً، الطريقة الكهروكيميائية، الترسيب الحراري وطريقة (Langmuir-Blodgett) هي من الطرق المهمـة في تحسين اداء عمل النبيطة، إن طبيعة التآصر في اشباه الموصلات العضوية هي اواصـر فـان ديرفـالز الضعيفة على العكس من الاواصر التساهمية القوية التي تربط ذرات مواد اشباه الموصلات اللاعضوية. ان هذه الاواصر الضعيفة ستؤدي الى دوال موجات الكترونية غيـر متمركـزة(delocalized) ضـعيفة بـين الجزيئات المتجاورة. وبسبب هذه القوى الضعيفة فان الاطياف الالكترونية والاهتزازية تربط بتلك الانتقالات

في الحالة الغازية. منذ 1990 جرت المحاولات لصناعة معدن- شبه موصل عضوي ثنائي شوتكي وبطـرق تحضير مختلفة لترسيب الغشاء اللاعضوي وتم تفسير خواصها الكهربائية (Guirong *et al.*,2002).

في هذا البحث تم استخدام طريقة الطلاء بالتدفق لتحضير غشاء شبه الموصل العضوي n-Malachite green واستخدمت طريقة I-V لحساب الخواص الكهربائية والأخذ بنظر الاعتبار تأثير المقاومة المتواليـة وعامل المثالية في الحسابات.

الجانب النظري

إن الخواص الكهربائية لوصلة شوتكي يتم تحليلها بافتراض نظرية الانبعاث الحراري لنموذج حـاجز شوتكي (Guirong *et al.*, 2002). وباستخدام هذه النظرية، عادة يتم افتراض ان التيار مسيطر عليه بانتقال حاملات الشحنة عبر الطبقة البينية السطحية للاتصال، والتيار سيكون دالة لفولتية الانحياز المستخدمة.

إن التوصيل كدالة لدرجة الحرارة موضوع واسع، وبالتالي فمن المفضل دراسـة التوصـيلية بـدل التوصيل وذلك لأن القياسات هي صفة للمادة ولطريقة الاتصال، ولتحقيق ذلك يجب فحص الاخـتلاف فـي أبعاد النموذج فضلاً عن تأثير السطح. إن التوصيلية لأشباه الموصلات اللاعضوية او العضوية عـادة تتبـع العلاقة:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/K_B T] \qquad \ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث أن E_a هي طاقة التنشيط و σ_0 ثابت يعتمد على درجة الحرارة. إن العلاقة بين لوغـاريتم التوصـيلية و1/T هي خطية، هذه هي الطريقة المعتادة للحصول على طاقة التنشيط .

أما عامل المثالية n فيعطى بالمعادلة الآتية:

$$n=e/K_BT[\partial V/\partial(\ln I)] \qquad \ldots\ldots\ldots(2)$$

من دراسة الحالة المثالية لثنائي شوتكي تم استنباط معادلة لحساب ارتفاع حاجز الجهد النبيطة وكانت المعادلة : (Williams and Rhoderick,1988).

$$\Phi_{Bn}=(K_BT/e) \ln [A^* T^2/J_{sT}] \qquad \ldots\ldots\ldots(3)$$

حيث أن Φ_{Bn} تمثل حاجز الجهد و A^* ثابت ريجاردسون و J_{sT} كثافة تيار الإشباع العكسي.

ويمكن ايجاد قيمة طاقة التنشيط من المعادلة الآتية :

$$Ln[I_f/T^2]=\ln(A_e A^*) - e(\Phi_{Bn}-V_f)/K_BT \quad .....(4)$$

حيث أن $e(\Phi_{Bn}-V_f)/k_B$ هي طاقة التنشيط ، وأن ميل العلاقة $\ln[I_f / T^2]$ مقابل $[10^3/ T]$ سـتعطي ارتفـاع الحاجز (Φ_{Bn}). إن A_e واحيانا تكتب A_d هي مساحة الثنائي الفعالة.

ان الية التوصيل في اشباه الموصلات اللاعضوية هي بالاساس من خلال التنفيق، القفز بين الحالات المتمركزة (Localized states)، والقفز بمساعدة الفونونات (Shaw and Seidler, 2001). وكما في اشـباه الموصلات اللاعضوية، فأشباه الموصلات العضوية يمكن تطعيمها لغرض تغيير توصيليتها.

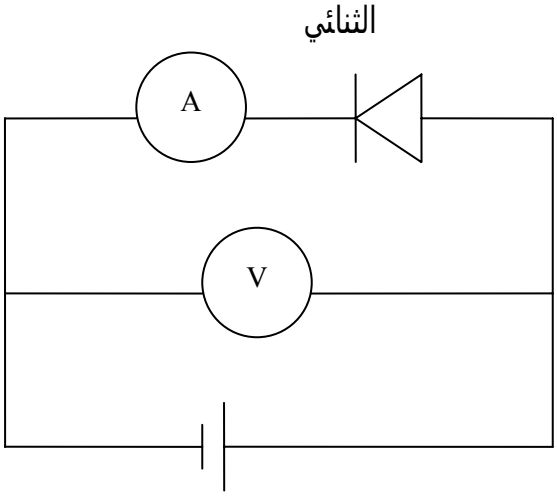
الجانب العملي:

تم استخدام شبه الموصل العضوي n-Malachite green وصـيغته الكيميائيـة هـي $C_{23}H_{25}N_2Cl$ وكثافته $3.8\ gm/cm^3$ والذي يذاب في إحدى المذيبات إما ماء مقطر، كحول أو إيثانول. تم إذابة المادة فـي الإيثانول حيث تم ترسيب غشاء رقيق من المادة العضوية بسمك $1.43\ \mu m$ على طبقة المنيوم نقـي مرسـبة على قاعدة زجاجية بعد تنظيف الزجاج بالمواد الكيميائية المعروفة، وقد استخدمت تقنيـة الطـلاء بالتـدفق (Flow Coating Technique) لترسيب الغشاء الرقيق العضوي وتم حساب السمك من العلاقة :

$$t = m / \rho.A \quad .....(5)$$

ρ : كثافة المادة بوحدة gm/cm^3 و A : مساحة الشريحة cm^2 و m : كتلة الغشاء المرسب gm

وبعدها تم ترسيب اقطاب الالمنيوم بسمك 1000 Å وباستخدام قناع ذو فتحات دائرية بقطر(2 mm).
واستخدمت الدائرة الكهربائية المبينة في الشكل (1) لدراسة خواص I-V للنبيطة. كذلك تم دراسة التوصـيلية الكهربائية مع درجة الحرارة وذلك بإدخال النبيطة في أنبوبة زجاجية مصممة لتفريغها من الهواء وإدخالهـا داخل فرن حراري دائري الفتحة يمكن السيطرة على درجة حرارة النبيطة.



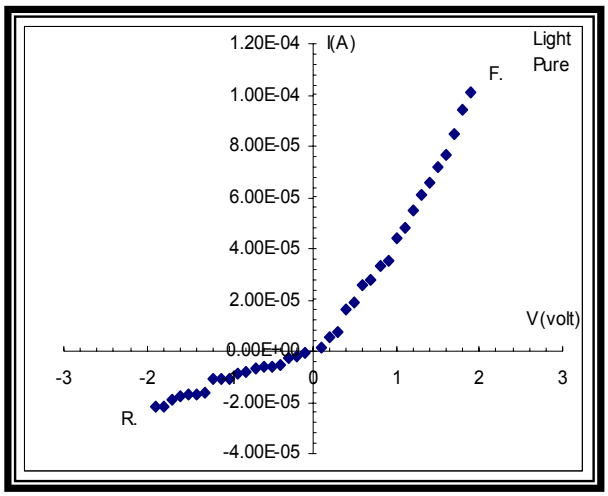
مصدر ق.د.ك

الشكل 1: الدائرة الكهربائية المستخدمة لدراسة خواص المنحني I-V للنبيطة.

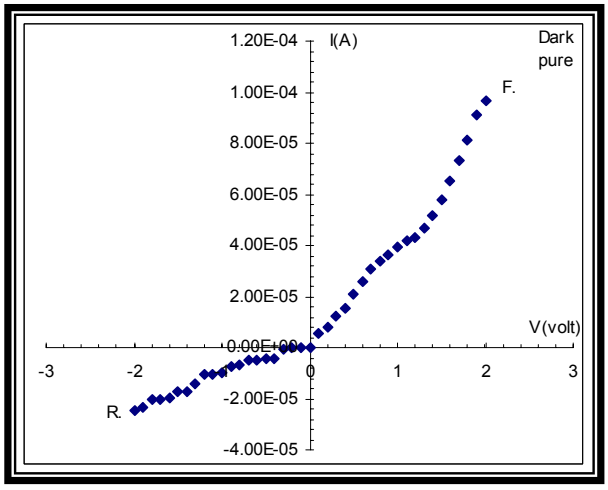
النتائـج والمناقشة

الشكلين (2) و(3) يوضحان العلاقة بين التيار والفولتية للإنحيازين الأمامي والعكسي عنـد درجـة حرارة الغرفة في حالتي الإضاءة والظلام للثنائي النقي. إن العلاقة I-V وجدت غير خطيـة وظهـر تـأثير الإضاءة على الخواص الكهربائية وأن التأثير كان ضعيفا مما يعطي معلومة بان هذه المادة لاتمتلك الكفـاءة باستخدامها خلية شمسية، وأن شحنة التوصيل لاتمثل فقط بالحاملات الحرة (إلكترون - فجوة) كما في أشـباه الموصـلات اللاعـضوية الذاتيـة وإنمـا أيـضاً بتوليـد البولارونـات والبولارونـات المزدوجـة (Patidar *et al.*, 2006).

إن خواص I-V لهذا الثنائي توضح تأثير التقويم (Rectification) والتي تشير إلـى تكـوين طبقـة استنزاف عند اتصال معدن – شبه موصل، فعند الفولتية التي قيمتها أكبر من (1 Volt) فإن التيـار يـصبح خطياً في منحني الإضاءة وهذا يدلّ إلى أن مقاومة النبيطة هي السائدة بالمقاومة الحجميـة لـشبه الموصـل العضوي (Syed and Saraswathi, 2000) .

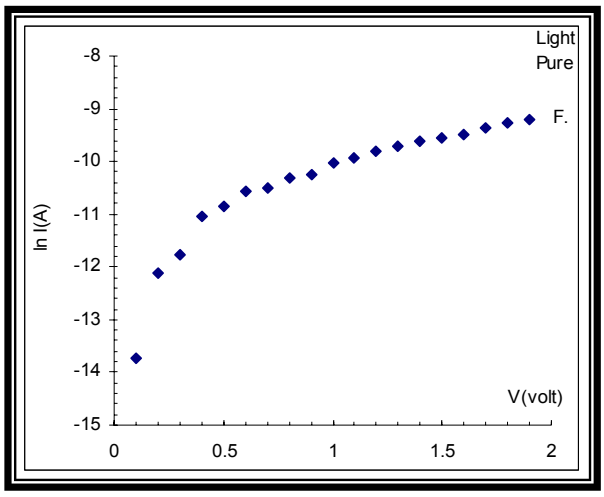


الشكل 2: خواص تيار - فولتية لثنائي Al/ Malachite green/In في حالة الإضاءة.



الشكل 3: خواص تيار - فولتية لثنائي Al / Malachite green/In في حالة الظلام.

إن الدوال الأخرى التي تعطي وصفاً لحاجز شوتكي هي عامل المثالية (n) وتيار التـشبع العكـسي (I_{sT}). تم الحصول على عامل المثالية عند درجة حرارة الغرفة من العلاقـة lnI-V وحـسب المعادلـة (2) وكانت قيمته 3.3 كما موضح في الشكل (4). إن امتداد الجزء الخطي إلى فولتية الانحياز الصفرية أعطـت قيمة تيار التشبع وكانت $3X10^{-7}$ A .

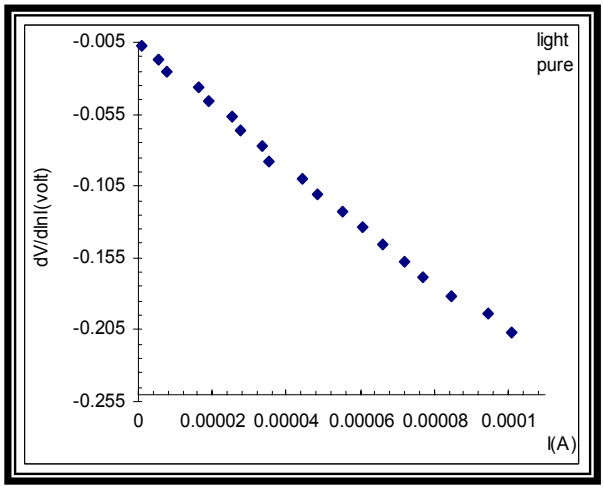


الشكل 4: العلاقة بين lnI وفولتية الانحياز الأمامية لثنائي Al/ Malachite green/In.

بما أن قيمة n أكبر من 2 فهذا مؤشر على أن الثنائي يظهر تصرفاً غير مثالي وهذا يعود إلى طبقة الأوكسيد البينية بين المعدن وشبه الموصل العضوي والمقاومة المتوالية، وأن آلية انتقال التيار هي إعادة إتحاد الحاملات. إن المقاومة المتوالية لها معنى في المنطقة غير الخطية للعلاقة I-V والشكل (5) يوضح العلاقة بين dV/dlnI والتيار I . حيث أن ميل الخط المستقيم هو R_s كما في المعادلة أدناه:

$$dV/dlnI=nkT/e +IR_s \qquad \text{.....(6)}$$

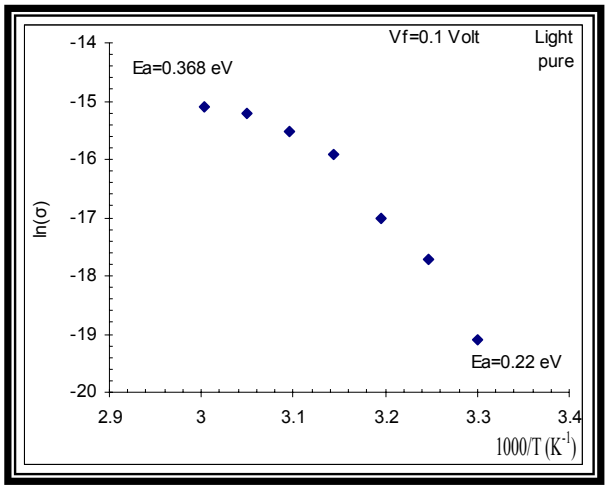
ووجد بأن قيمة R_s تساوي (2.09 kΩ) وهذه القيمة هي في حدود ماجاء به المصدر (Caglar *et al.*, 2008) لأشباه الموصلات العضوية.



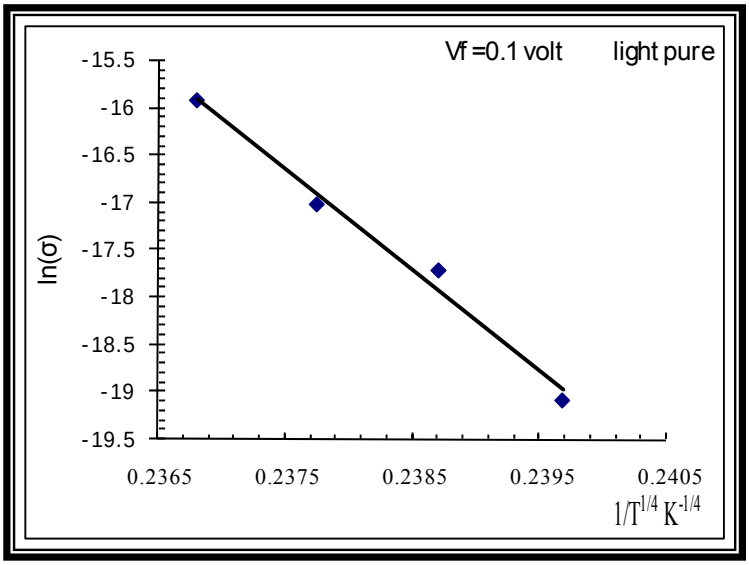
الشكل 5: العلاقة بين dV/dlnI والتيار I لثنائي Al/ Malachite green/In.

الشكل (6) يبين علاقة إعتماد التوصيلية على درجة الحرارة في حالة الإضاءة حيث أن التوصيلية تزداد مع إزدياد درجة الحرارة بسبب عدم تموضع الكترونات π والتوصيل خلال عملية التنشيط الحراري فعند مدى درجات حرارة 325-300 K فإن ميكانيكية التوصيل هي بطريقة القفز حيث لاتستطيع حاملات الشحنة التهيج الى حزمة مسموحة اعلى والتوصيل السائد عبر القفز للحاملات في الحالات المتمركزة قرب مستوي فيرمي. اما عند درجات حرارة اكبر من 325 K حيث يظهر فيها ان التوصيلية تستقر ومن ثم في محاولة الهبوط فان ميكانيكية التوصيل تعزى الى الاستقرار (التشبع) لنمو التركيز الالكتروني عندما جميع الحاملات تستنفذ من المراكز المتمركزة الى حزمة التوصيل (Yakuphanoglu *et al.*, 2004).
إذن الشكل(6) يبين ان هناك اليتيين لانتقال حاملات الشحنة وأن قيمة طاقة التنشيط في درجات الحرارة القليلة تصبح0.22 eV وعند درجات الحرارة ألاعلى فإن طاقة التنشيط تصبح قيمتها0.368 eV.

الشكل (7) يوضح العلاقة بين لوغاريتم التوصيلية و ($1/T^{1/4}$) لمدى درجات الحرارة من 325 -300 K حيث العلاقة خطية مما يؤكد ان الية القفز(VRH) هي المسؤولة عن التوصيل بالقرب من مستوي فيرمي.

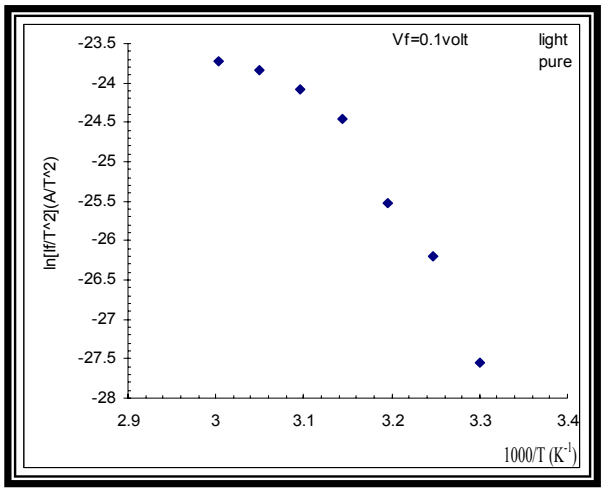


الشكل 6: العلاقة اللوغاريتمية للتوصيلية مع درجة الحرارة لثنائي Al/ Malachite green/In .



الشكل 7: يبين العلاقة بين $\ln(\sigma)$ و $1/T^{1/4}$ للنموذج النقي Al/ malachite green /In

الشكل (8) يبين العلاقة بين $\ln(I_f/T^2)$ ودرجة الحرارة في حالة الإضاءة حيث يلاحظ تغير ارتفـاع حاجز الجهد (Φ_{Bn}) مع درجة الحرارة ومنها أمكن الحصول على قيمتيين لحاجز الجهد وكانت قيمته 1.71 eV عند درجة حرارة الغرفة بينما كانت قيمته 1.18eV عند درجات حرارة أعلى وكانت القيم في تطـابق مع قيم الباحثان (Zubair and Muhammad , 2008).



الشكل 8: العلاقة بين $\ln(I_f/T^2)$ ودرجة الحرارة لثنائي Al/ Malachite green/In.

الاستنتاجات

في ضوء النتائج التي حصلنا عليها أمكننا استنتاج الآتي :

1. من خلال دراسة خواص I-V للنموذج المصنع وجد بأن قيمة عامل المثالية (n) كانت أكبر من 2 وهذا يعني أن آلية نقل التيار في هذه الثنائيات هي إعادة إتحاد الحاملات عند السطح وهذا يتطابق مع نتائج باحثين آخرين (Nicholas and Neliza, 2007) .
2. إن قيمة المقاومة المتوالية (R_s) للنموذج النقي تقع ضمن الحدود المعروفة لأشباه الموصلات العضوية (Caglar *et al*., 2008).
3. من خلال دراسة خواص I-T للنموذج ظهر بأن قيم ارتفاع حاجز الجهد كانت تعتمد على درجة الحرارة حيث تبين أن قيمتهُ في درجة حرارة الغرفة هي أقل مما عليهِ في درجات الحرارة العالية وهذا يتوافق مع نتائج باحثين آخرين (Zubair and Muhammad , 2008).
4. من خلال دراسة علاقة التوصيلية مع درجة الحرارة أمكن الحصول على طاقتي تنشيط (E_a) هما 0.22 eV و 0.368 eV على التعاقب مما يؤكد وجود آليتان لنقل التيار .
5. من دراسة العلاقة بين $\ln(\sigma)$ و $1/T^{1/4}$ للنموذج النقي Al/ malachite green /In تاكد ان اليه التوصيل هي آلية قفز للحاملات (VRH) بالقرب من مستوي فيرمي.

المصادر الأجنبية

Caglar, Y.; Yakuphanoglu, F.; Ilican, S., Caglar, M. (2008). "Electrical Characterization of ZnO/Organic Semiconductor Diode". *J. Optoelectronics and Advnced Materials,* **10**(10), pp. 2584-2587.

Guirong, L.; Tianhong, C.; Kody, V. (2002). "Fabrication and Electrical Characteristics of Polymer-Based Schottky Diode" . 10th. Meeting of the Symposium on Polymers for Microelectronics, Winterthur, Delaware.

Nicholas, P. P. ; Neliza, L. B. , (2007) ." Schottky Diode From A single Polyaniline Nanofiber " , University of Puerto Rico at Humacao , Department of Physics and Electronics , Fisi 4192 – 001.

Patidar, D.; Jain, N.; Saxena, N.S.; Sharma, T.P.; Kananbala, Sharma (2006). Electrical properties of CdS/Polyaniline hetrojunction. *Brazilian J. Physics* , **36**(4A), 106.

Pfeiffer, M.; Leo, K.; Zhou, X.; Huang, J.S. (2003). Doped organic semiconductor : physics and application in light emitting diode. *Organic Electronics*. **4**, 89-103.

Shaw,J.M ; Seidler, P.F.(2001). Organic electronics: Introduction, IBM, Res. and Dev. **45**, (1).

Syed, A. P.; Saraswathi, R. (2001). Junction Properties of Metal/Polypyrrole Schottky Barriers. *J. Applied Polymer Sci* . **81**, 2127-2135.

Syed, A. P. ; Saraswathi, R. (2000). Junction Properties of Metal/Polypyrrole Schottky Barriers". Department of Materials Science, Madurai Kamaraj University, Madurai 625 021 , Tamilnadu , India.

Williams, R.H. ; Rhoderick, E.H. (1988). "Metal – Semiconductor Contacts ", 2nd. Edn. , Oxford University Press . New York , Toronto.

Wudyalew, W. (2007). Electrical Transport and The Schottky Effect In Organic Nanoelectronic Materials and Devices. M.Sc thesis, New Mexico State University Las Cruces, New Mexico.

yakuphanoglu, F. ; Aydin, M.; Arsu, N. ; Sekerci, M. (2004). "A Small-Molecule Organic Semiconductor" .Фп3пка п ТехНпка полуПроВоДНпкоВ,2004,ТОМ 38,ВblП.4

Zubair, A. ; Muhammad, H. S. (2008). Investigation of the electronic properties of (au/methyl – red/ag) surface type schottky diode by current – voltage method. *Proceedings of World Academy of Science , Engineering and Technology.* **33**, 2070 – 3740.