

06;11

Создание и свойства структур $n\text{-ZnO} : \text{Al}/\text{CoPc}/p\text{-Si}$

© Г.А. Ильчук, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь,
Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Национальный университет „Львивська политехника“,
Львов, 79013, Украина
С.-Петербургский государственный политехнический университет

Поступило в Редакцию 1 июня 2004 г.

Методами вакуумной сублимации фталоцианина кобальта и магнетронного распыления мишени $\text{ZnO} : \text{Al}$ получены первые фоточувствительные структуры $n\text{-ZnO} : \text{Al}/\text{CoPc}/p\text{-Si}$. Максимальная фоточувствительность реализуется при освещении структур со стороны ZnO и составляет $\cong 400 \text{ V/W}$ при $T = 300 \text{ K}$. Обсуждаются механизмы токопереноса и особенности спектров фоточувствительности. Сделан вывод о возможностях применения новых структур в качестве многополосных фотопреобразователей естественного излучения широкого спектрального диапазона.

Вовлечение новых полупроводников органической и неорганической природы для создания структур нового поколения принадлежит одному из важных направлений современной электроники [1–3]. Недавно была продемонстрирована возможность получения фоточувствительных структур, основанных на контакте органического полупроводника с кристаллическим кремнием [4]. В качестве органического вещества в этих структурах использовался фталоцианин меди CuPc , который принадлежит обширному классу органических полупроводников. Молекулы фталоцианинов различных металлов центрально-симметричны и обладают плоским строением [5,6]. Все межатомные связи в большом кольце фталоцианинов имеют одинаковую длину ($1.34 \pm 0.03 \text{ \AA}$), и по этой причине такая молекула представляет собой резонансный гибрид, что подтверждено наличием диамагнитной анизотропии и дискретным спектром оптического поглощения [5]. Данная работа является развитием [4] и посвящена исследованиям фотоэлектрических свойств первых структур на основе фталоцианина кобальта CoPc . Можно ожидать, что

изменение природы металла, входящего в состав фталоцианина, может привести к обнаружению эффективных путей управления параметрами нового класса фоточувствительных структур.

1. Для получения фоточувствительных структур в качестве подложек применялись пластины $p\text{-Si}$ (КДБ-0.03) с химически полированной плоскостью (111). Тонкие слои ($d \cong 1 \mu\text{m}$) фталоцианина кобальта CoPc наносились на плоскость (111) $p\text{-Si}$ методом термической вакуумной сублимации порошка заранее синтезированного органического полупроводника CoPc . Выращенные на плоскости (111) $p\text{-Si}$ пленки CoPc имели зеркальную поверхность и обладали высокой адгезией по отношению к поверхности кристаллического кремния. Затем на поверхность пленок CoPc методом магнетронного распыления прессованной мишени ZnO с добавкой $\sim 2.5 \text{ wt.}\% \text{ Al}$ в среде аргона осаждались сильнолегированные пленки $n\text{-ZnO:Al}$ с концентрацией свободных электронов $\cong 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$. Процесс осаждения пленок $n\text{-ZnO:Al}$ длительностью до 4 h обычно проводился при давлении аргона $\cong 0.5 \text{ Pa}$ и температуре не более 50°C .

2. Результаты измерений стационарных вольт-амперных характеристик первых структур $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ показали, что для них характерен четкий эффект выпрямления. На рис. 1, *a-c* приведены типичные вольт-амперные характеристики одной из полученных структур. Пропускное направление в них реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на пленке $n\text{-ZnO:Al}$. В лучших из полученных нами структур темновой ток в пропускном направлении превышает обратный в $\sim 8 \cdot 10^3$ раз при $T = 300 \text{ K}$.

Начальный участок прямых ветвей вольт-амперных характеристик полученных структур $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ при напряжении $U \leq 0.8 \text{ V}$ подчиняется известному для диодных структур на неорганических полупроводниках уравнению [7]

$$I = I_0[\exp(eU/nkT) - 1], \quad (1)$$

где ток насыщения $I_0 \cong 10^{-9} \text{ A}$ при $T = 300 \text{ K}$, а диодный коэффициент $n \cong 6.5 \cdot 7.1$. Это значение позволяет высказать предположение о том, что в полученных структурах токоперенос в прямом направлении определяется туннельно-рекомбинационным механизмом, как и в случае аналогичных структур на основе CuPc [4].

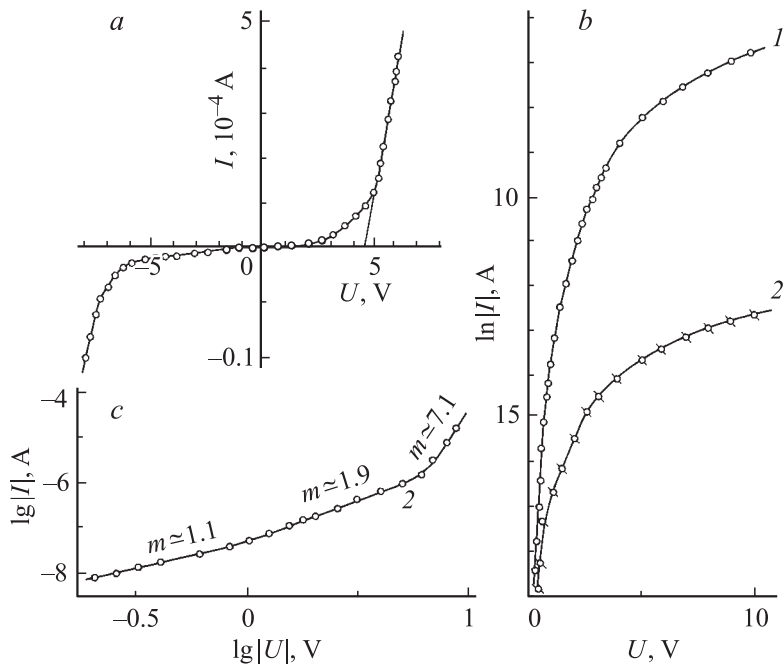


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ при $T = 300\text{ K}$. *a* — обычный; *b* — полулогарифмический; *c* — двойной логарифмический масштабы. 1 — прямая ветвь, 2 — обратная.

Из рис. 1, *a* видно, что для $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ прямой ток при $U > 5\text{ V}$ линейно зависим от напряжения

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (5)$$

где напряжение отсечки $U_0 \cong 4.5\text{ V}$, а остаточное сопротивление $R_0 \cong 2 \cdot 10^4\ \Omega$ при $T = 300\text{ K}$.

Обратный ток в исследованных структурах обычно подчиняется степенной зависимости $I \sim U^m$, где показатель степени m возрастает с ростом напряжения (рис. 1, *a* и *c*). В диапазоне обратных напряжений до 1 V показатель степени оказался близким к единице,

что соответствует туннелированию носителей заряда или же присущее току, ограниченному пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [8]. В диапазоне $U \cong 1-6\text{ V}$ показатель степени увеличивается до $m \cong 2$, что может свидетельствовать о проявлении токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме подвижности [8]. Резкое увеличение обратного тока при обратных смещениях $U > 7\text{ V}$ и рост показателя до значений $m \cong 7$ (рис. 1, *a, c*) свидетельствуют о наступлении „мягкого“ пробоя.

3. При освещении структур $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ наблюдается фотовольтаический эффект, знак которого отвечает минусу на фронтальной пленке $n\text{-ZnO:Al}$ во всех полученных структурах. Фотовольтаический эффект всегда доминирует при освещении структур со стороны пленки $n\text{-ZnO:Al}$ и его знак сохраняется неизменным при изменениях локализации светового зонда (диаметр $\approx 0.5\text{ mm}$) на поверхности структуры, энергии падающих фотонов и интенсивности излучения. Следует также указать на соответствие знака фотонапряжения направлению выпрямления в этих же структурах. Максимальная вольтовая фоточувствительность для лучших структур достигает $\approx 400\text{ V/W}$ при их освещении со стороны пленки ZnO .

На рис. 2 приведена типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структуры $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ при освещении неполяризованным излучением со стороны ее широкозонной компоненты $n\text{-ZnO:Al}$. Видно, что, как и в случае структур $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ [4], для структур на основе фталоцианина кобальта также имеет место высокая фоточувствительность в широкой области энергий падающих фотонов, ограниченной ширинами запрещенных зон узкозонной и широкозонной компонент. Действительно, длинноволновый рост фоточувствительности в структурах $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ наступает при $\hbar\omega > 1\text{ eV}$, что согласуется с началом межзонных оптических переходов в подложке $p\text{-Si}$ этих структур. К тому же длинноволновый край спектров $\eta(\hbar\omega)$ хорошо описывается характерным для непрямых межзонных переходов законом [7]

$$\eta = \frac{A}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_G^{in})^2, \quad (3)$$

где A — константа, E_G^{in} — ширина запрещенной зоны полупроводника, а экстраполяция вида $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ соответствует E_G^{in} для кристал-

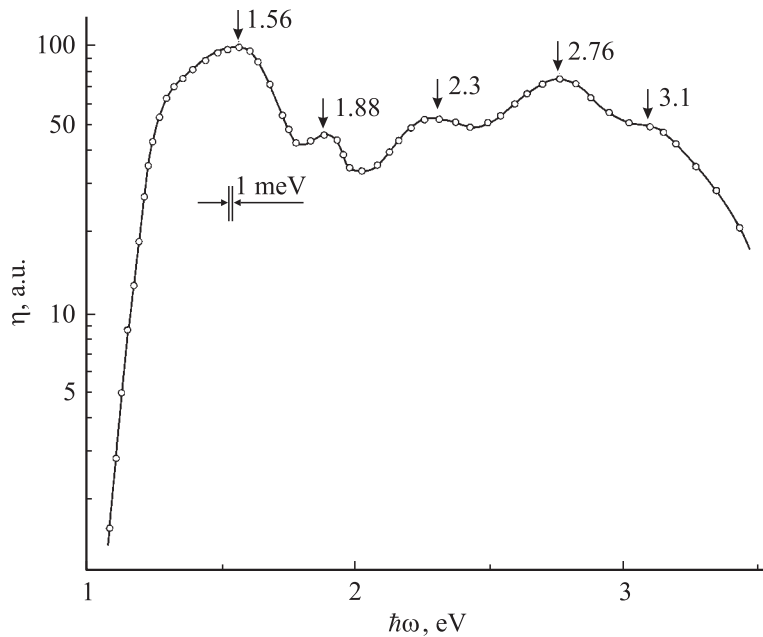


Рис. 2. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ при $T = 300\text{ K}$ в неполяризованном излучении. Освещение со стороны пленки $n\text{-ZnO:Al}$. Стрелками указано энергетическое положение максимумов в спектральной зависимости $\eta(\hbar\omega)$ при $T = 300\text{ K}$.

лического кремния [9]. Следовательно, энергетическое положение и характер полученной спектральной зависимости $\eta(\hbar\omega)$ на длинноволновом крае служат основанием для того, чтобы связать этот край с фотоактивным поглощением в подложке из кристаллического кремния.

Начало коротковолнового спада fotocувствительности в полученных структурах при $\hbar\omega \geq 3.1\text{ eV}$ (рис. 2) удовлетворительно согласуется с шириной запрещенной зоны ZnO [9]. Поэтому коротковолновая граница fotocувствительности может быть объяснена началом прямых межзонных переходов в пленках ZnO , в результате чего по мере увеличения коэффициента оптического поглощения происходит снижение

глубины поглощения излучения в пленке ZnO и соответствующее ему удаление слоя фотогенерированных носителей заряда от активной области полученных структур.

Следовательно, в исследованной структуре $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ максимальная фоточувствительность появляется в диапазоне между ширинами запрещенных зон образующих ее полупроводников (Si и ZnO). В этом плане полученные структуры $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ оказываются сходными с известными гетеропереходами, включающими в себя неорганические алмазоподобные полупроводники [7,10]. Однако в отличие от них для полученных структур оказывается характерным проявление в диапазоне между ширинами запрещенных зон Si и ZnO ряда хорошо воспроизводимых по своему энергетическому положению максимумов фоточувствительности: $\hbar\omega_1^m \cong 1.56 \text{ eV}$, $\hbar\omega_2^m \cong 1.88 \text{ eV}$, $\hbar\omega_3^m \cong 2.3 \text{ eV}$, $\hbar\omega_4^m \cong 2.76 \text{ eV}$. Можно полагать, что эти максимумы связаны с дискретным характером спектров оптического поглощения фталоцианинов, который обусловлен их структурными особенностями и определяется природой атома металла [5]. С этим, по-видимому, можно связывать наблюдаемые различия в спектрах фоточувствительности структур $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$ и $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ [4] в диапазоне между ширинами запрещенных зон Si и ZnO. Действительно, сравниваемые структуры различаются только природой атома металла, входящего в состав молекулы органического полупроводника. Следовательно, как и в случае гетеропереходов на алмазоподобных полупроводниках [1,10], изменение природы атома металла в созданных структурах может использоваться для управления спектральными особенностями $\eta(\hbar\omega)$ в области между ширинами запрещенных зон их полупроводниковых компонент. Такой подход, в принципе, может обеспечить создание многополосных фотопреобразователей оптического излучения.

Таким образом, впервые получены фоточувствительные структуры, включающие в себя гетероконтакты тонкого слоя органического полупроводника фталоцианина кобальта с алмазоподобными полупроводниками Si и ZnO. Исследованы выпрямление и фотовольтаический эффект в структурах ZnO/CoPc/Si. Сделан вывод о перспективах практического применения полученных структур в полупроводниковой электронике.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] Алфёров Ж.И. // ФТП. 1988. Т. 32. В. 1. С. 3–25.
- [2] Penmans P., Forrest S.P. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N 7. P. 126–129.
- [3] Penmans P., Uchida S., Forrest S.R. // Nature. 2003. V. 425. N 4. P. 158–160.
- [4] Ильчук Г.А., Климова Н.В., Коньков О.И., Никитин С.Е., Николаев Ю.А., Рудая Л.И., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Е.И. Теруков, Шаманин В.В., Юрре Т.А. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 9. С. 1056–1060.
- [5] Вартамян А.Т. // ЖФХ. 1948. Т. 22. В. 7. С. 769–782.
- [6] Eley D.D. // Nature. 1948. V. 162. N 15. P. 819–820.
- [7] Sze S.M. Physics of Semiconductors Devices. N.Y.: Willey-Intersci., 1981. 456 p.
- [8] Ламперт Г., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 337 с.
- [9] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой. М.: Наука, 1979. 349 с.
- [10] Шарма Б.Л., Пурухит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. радио, 1979. 237 с.