

Фотовольтаический эффект в пленках поли(алкилтиофена) на кремниевой подложке

© А.С. Комолов

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: komolov@mph.phys.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2000 г.)

Проведено исследование фотопотенциала для серии сандвичных структур на основе пленок поли(3-додецилтиофена) с характерными толщинами 100 и 500 nm, осажденных из раствора на *n*-Si и *p*-Si-подложки. Полупрозрачные Al и Au электроды были термически напылены на поверхность пленок. Отчетливый фотоотклик наблюдался в пленках на *n*-Si подложке. Обнаружены две четко выраженные спектральные компоненты фотопотенциала в диапазоне энергий падающих квантов 1.3–3.6 eV (900–300 nm). Первая компонента соответствует краю поглощения Si подложки (1.4–1.6 eV). Другая компонента соответствует области $\pi-\pi^*$ поглощения пленок политиофена (1.7–2.1 eV). Зависимости фотопотенциала от интенсивности излучения различны для двух спектральных компонент. Время релаксации фотоотклика в случае второй компоненты, связанной с поглощением в пленке, составляет 10–20 минут, что на 3–4 порядка выше, чем время релаксации первой компоненты. Предложена модель потенциального барьера на границе раздела политиофен/*n*-Si, возникающего в результате химического взаимодействия молекул политиофена с подложкой, позволяющая объяснить основные экспериментальные результаты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-33427) и Российской программы "Поверхностные Атомные Структуры" (грант № 4.3.99).

Электронные свойства тонких пленок полупроводниковых полимеров, таких как полипиррол, полифениленвинил и политиофен, привлекают в последнее время большое внимание исследователей [1–3]. Это связано с возможностью использования этих пленок в светоизлучающих и фотоэлектрических устройствах микроэлектроники [3–5]. Закономерности протекания зарядов в таких структурах обсуждаются в приближении линейного хода потенциала в пленке [6]. Важную роль для понимания физико-химических основ фотовольтаических процессов играет изучение процессов взаимодействия таких органических пленок с металлами и полупроводниками. Процессы взаимодействия при термическом напылении органических пленок интенсивно исследуются методами электронной спектроскопии [7,8]. Показано, что для взаимодействия ароматических макромолекул, таких как политиофен, с металлическими и полупроводниковыми подложками характерно образование донорно-акцепторных связей с переносом отрицательного заряда из пограничной области в подложку [7,9–11]. Учет этих процессов требует корректировки приближения линейного хода потенциала в пленке и учета свойств потенциального барьера на границе раздела.

В данной работе анализируются результаты исследований спектра фотопотенциала, зависимостей фотопотенциала от интенсивности излучения и его переходных характеристик для серии структур на основе пленок поли(алкилтиофена). Наблюдаемые явления обсуждаются с учетом зонных энергетических характеристик этих пленок, а также с учетом свойств потенциального барьера на границе раздела пленка/*n*-Si подложка.

1. Эксперимент

Исследуемые слоистые структуры были изготовлены на основе пленок региорегулярного поли(3-додецилтиофена) (ПДТ) (рис. 1), осажденных из раствора в ксилене. Толщина пленок была 500 и 100 nm. Толщины определялись с помощью метода вольт-фарядных характеристик [12], а также с помощью оптической интерференционной микроскопии. Длина полимерных цепочек ПДТ достигала 50 мономеров тиофена, как это следует из сравнения спектров оптического поглощения приготовленных пленок с литературными данными [13,14].

Пленки были нанесены на *n*-Si- и *p*-Si-подложки (10 Ohm · cm), которые были обработаны травлением в HF и кипячением в смеси H₂O₂/H₂SO₄ перед нанесением пленок. После такой стандартной процедуры на поверхности остается слой оксида кремния толщиной 3–4 nm [12]. Верхние электроды были нанесены на поверхность пленок путем термического напыления полупрозрачных слоев Au или Al в вакууме (10⁻⁵ Tor) и имели площадь поперечного сече-

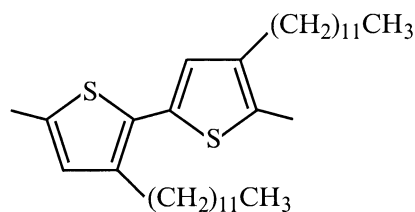


Рис. 1. Химическая структура фрагмента молекулы поли(3-додецилтиофена).

ния 0.1 cm^2 . Уменьшение интенсивности падающего излучения в слое полупрозрачного электрода было измерено и принято во внимание при анализе фотовольтаических характеристик.

Исследование свойств фотопотенциала производилось в атмосферных условиях при комнатной температуре на автоматизированной установке, подробно описанной в нашей предыдущей работе [15]. Для измерения спектральных характеристик была выбрана интенсивность излучения $10^{14} \text{ photon/cm}^2 \cdot \text{s}$, что соответствует значениям $(2-7) \cdot 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ в используемом диапазоне энергий падающего кванта $1.3-3.6 \text{ eV}$ (диапазон длин волн $900-300 \text{ nm}$).

2. Результаты и обсуждение

Четко выраженный фотовольтаический эффект был обнаружен в структурах, изготовленных на подложке $n\text{-Si}$. Внешний электрод имел положительный потенциал относительно подложки, его значения достигали 0.15 V под действием излучения $10^{14} \text{ photon/cm}^2 \cdot \text{s}$ в видимом диапазоне длин волн. Наблюдаемые значения фотопотенциала существенно выше представленных в литературе значений для аналогичных структур [5]. Фотопотенциал в структуре $n\text{-Si}/\text{пленка}/\text{Au}$ обладает четко выраженной спектральной зависимостью в диапазоне энергий кванта от 1.3 до 3.6 eV (рис. 2). Спектр фотопотенциала имеет две отчетливые компоненты. Первая компонента (наиболее резкие пики) расположена в диапазоне энергий от 1.4 до 1.6 eV . Наличие этой компоненты связано с поглощением излучения в приповерхностной области подложки $n\text{-Si}$ [13,16]. Другая спектральная компонента фотопотенциала представлена более широким пиком в области $1.7-2.2 \text{ eV}$. Ее энергетическое положение соответствует энергии поглощения межзонных $\pi-\pi^*$ переходов в пленке политиофена, $2.1-2.2 \text{ eV}$ в соответствии со спектром оптического поглощения пленок ПДДТ [13] и с литературными данными [2,17]. Следует отметить, что при исследовании фотопотенциала

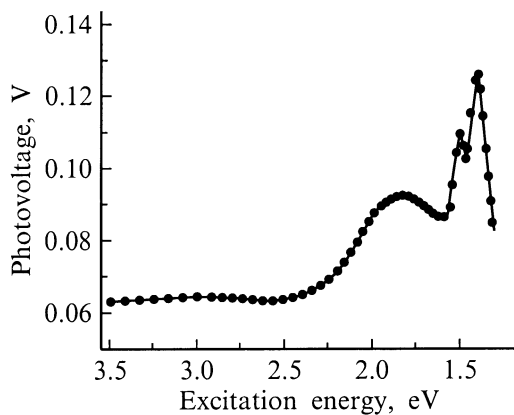


Рис. 2. Спектр фотопотенциала в структуре $n\text{-Si}/\text{ПДДТ}/\text{Au}$. Интенсивность излучения $10^{14} \text{ photon/cm}^2 \cdot \text{s}$.

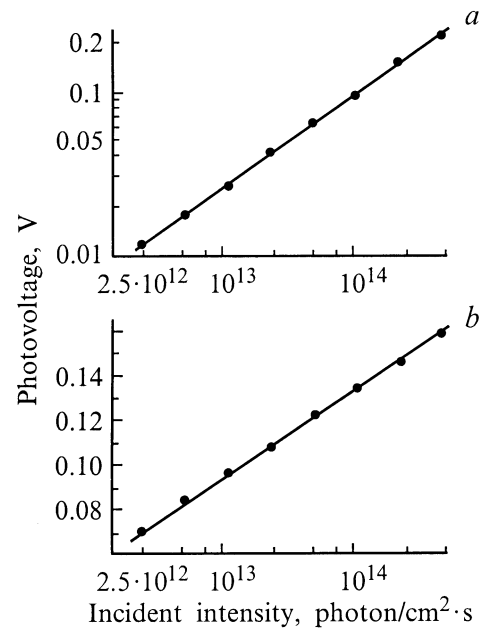


Рис. 3. Зависимость фотопотенциала от интенсивности излучения: a и b — при энергиях падающих квантов 1.9 и 1.4 eV соответственно.

в структурах на основе полупроводниковых органических пленок другого типа на подложке $n\text{-Si}$ нами также было обнаружено наличие двух спектральных компонент [15].

Для двух компонент фотопотенциала было обнаружено различное поведение зависимостей фотопотенциала от интенсивности излучения и различные переходные характеристики. Зависимости фотопотенциала в структурах $n\text{-Si}/\text{ПДДТ}/\text{Au}$ от интенсивности излучения представлены на рис. 3. В случае спектральной компоненты, обусловленной поглощением излучения в пленке (энергия кванта 1.9 eV), зависимость фотопотенциала от интенсивности (рис. 3, a) имеет степенной характер с показателем степени порядка 0.5 . При энергии падающего кванта 1.4 eV (рис. 3, b) фотопотенциал растет линейно с ростом логарифма интенсивности, что типично для фотопотенциала, обусловленного фотовозбуждением носителей заряда в обедненном слое Шоттки [18].

Для переходных характеристик фотопотенциала в области поглощения пленки ПДДТ характерны времена релаксации, достигающие десятков секунд (рис. 4, a). Это может быть обусловлено наличием локализованных состояний и малой подвижностью носителей заряда в этих пленках, на что указывалось в литературе [3,19]. Времена релаксации переходных характеристик в области края поглощения кремния, 1.4 eV (рис. 4, b), на несколько порядков меньше.

Обнаруженный фотовольтаический эффект в структурах в подложкой $n\text{-Si}$ не зависит от материала внешнего электрода (Au или Al). Более того, аналогичные результаты были получены нами в условиях, ко-

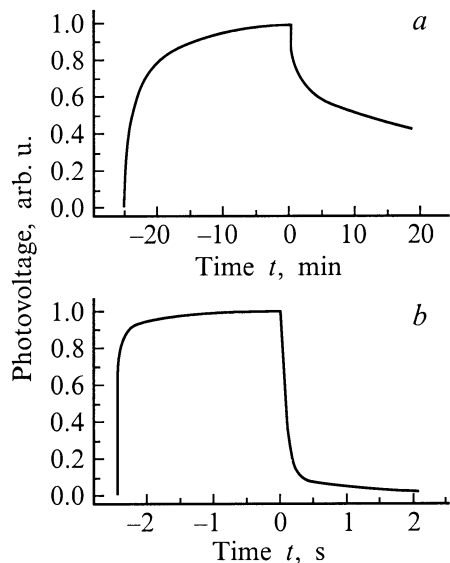


Рис. 4. Переходные характеристики фотопотенциала в структуре n -Si/ПДДТ/Au: *a* и *b* — при энергиях падающих квантов 1.9 и 1.4 eV соответственно.

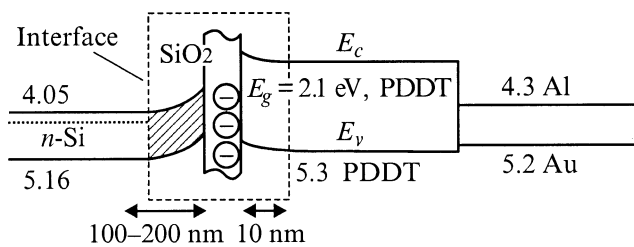


Рис. 5. Зонная энергетическая диаграмма структуры n -Si/(SiO₂)/ПДДТ(PDDT)/Au (или Al). Энергии Ферми металлических электродов, электронное сродство, потенциал ионизации Si, потенциал ионизации пленки ПДДТ(PDDT) указаны в eV.

гда вместо внешнего электрода использовался пучок медленных электронов в вакууме [20]. Можно заключить, что интерфейс внешний электрод/пленка не влияет на наблюдаемый эффект. Интересным экспериментальным результатом является то, что характеристики фотопотенциала для пленок ПДДТ толщиной 100 и 500 nm совпадали. Это говорит о том, что фотопотенциал, наблюдаемый даже в спектральной области поглощения ПДДТ, обусловлен процессами в области пленки, прилегающей к интерфейсу n -Si/пленка, а не во всем объеме пленки. В исследуемых структурах с p -Si подложкой эффект фотопотенциала не наблюдался. Также не был обнаружен фотопотенциал в структурах типа металл/пленка/металл при различных комбинациях подложек и верхних электродов, изготовленных из Au и Al.

Механизм возникновения фотопотенциала, представленного двумя компонентами, для исследуемых струк-

тур с подложкой n -Si можно объяснить, используя зонную энергетическую диаграмму (рис. 5). Упрощенный вариант диаграммы использовался нами ранее для объяснения свойств проводимости для серии структур на основе пленок ПДДТ [13]. На диаграмме используются значения зонных энергетических параметров n -Si, пленки ПДДТ и металлических электродов, соответствующие литературным данным [4,6,16], а также нашим данным по оптическому поглощению пленок ПДДТ [17]. Край зон E_c и E_v в ПДДТ понимаются в смысле, принятом для некристаллических полупроводников [2]. Существенную роль при формировании фотопотенциала играют изгибы зон в области интерфейса n -Si/ПДДТ (рис. 5). Величины изгибов зон в n -Si и в пленке оценены, исходя из того факта, что нарастание фотопотенциала приходило к насыщению при интенсивностях более $5 \cdot 10^{14}$ photon/cm²·s. Предполагается, что на границе раздела имеется тонкий слой SiO₂, роль которого в наблюдаемых фотовольтаических процессах еще не до конца понятна.

Основной причиной возникновения изгибов зон (рис. 5) является затягивание π -электронных орбиталей ПДДТ в сторону подложки. Наличие такого переноса заряда было экспериментально установлено при исследовании взаимодействия ряда ароматических молекул с поверхностью кремния [7,9–11]. Дополнительный отрицательный заряд на интерфейсе приводит к образованию обедненного слоя в n -Si. Затягивание π -электронных орбиталей молекул ПДДТ вследствие донорно-акцепторного взаимодействия с подложкой приводит к образованию слоя положительного заряда в пленке ПДДТ вблизи интерфейса. Характерная толщина такого слоя составляет до 10 nm [7,9]. Фотодырки, возбужденные в этом слое, дрейфуют к интерфейсу и компенсируют отрицательный заряд в нем. При этом происходит понижение потенциального барьера на интерфейсе, что приводит к образованию компоненты фотопотенциала в области энергий кванта 1.7–2.2 eV. Величина понижения барьера пропорциональна концентрации фотовозбужденных дырок, что проявляется в степенной зависимости фотоотклика от интенсивности (рис. 3, *a*). Медленная релаксация фотопотенциала определяется дрейфом фотодырок в области поляризационного барьера в пленке. Другая компонента фотопотенциала, находящаяся в области энергий кванта 1.4–1.6 eV, обусловлена фотоэлектрическими процессами в обедненном слое n -Si по механизму Шоттки, что проявляется в линейной зависимости от логарифма интенсивности и относительно быстрой релаксации фотопотенциала. Отсутствие фотопотенциала в исследуемых структурах с подложкой p -Si связано с тем, что при возможном образовании донорно-акцепторных связей на интерфейсе отрицательный заряд экранируется основными носителями в p -Si. Поскольку их концентрация достаточно велика, то изгиба зон в области интерфейса практически не происходит.

Список литературы

- [1] M. Nechtstein. In: J.P. Farges. Organic conductors. Marcel Dekker, N.Y. (1994). P. 647.
- [2] C. Ziegler. In: H.S. Nalwa. Handbook of organic conductive molecules and polymers. Wiley, N.Y. (1997). P. 677.
- [3] R.H. Friend, N.C. Greenham. In: T.A. Skotheim et al. Handbook of Conducting Polymers. Second Edition. Marcel Dekker, N.Y. (1998). P. 823.
- [4] Y. Yang. MRS Bulletin. June, 31 (1997).
- [5] C. Kvarnstrom, A. Ivaska. In: H.S. Nalwa. Handbook of organic conductive molecules and polymers. Wiley, N.Y. (1997). P. 487.
- [6] I.D. Parker. J. Appl. Phys. **75**, 3, 1656 (1994).
- [7] H. Iskii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki. Adv. Mater. **11**, 8, 605 (1999).
- [8] W.R. Salaneck, S. Statsfrom, J.L. Bredas. In: Conjugated polymer surfaces and interfaces. Cambridge University Press, Cambridge (1996). P. 1.
- [9] Th. Kugler, U. Thibaut, M. Abraham, G. Folkers, W. Göpel. Surf. Sci. **260**, 64 (1992).
- [10] T. Chasse, C.I. Wu, I.G. Hill, A. Kahn. J. Appl. Phys. **85**, 9, 6589 (1999).
- [11] I.G. Hill, A. Kahn. J. Appl. Phys. **84**, 10, 5583 (1998).
- [12] A.S. Komolov, V. Monakhov, K. Schaumburg et al. Phys. Low-Dim. Struct. **10**, 41 (1997).
- [13] A.S. Komolov, K. Schaumburg, V. Monakhov. Synth. Met. **105**, 1, 29 (1999).
- [14] T. Bjornholm, D. Greve, T. Geisler et al. Adv. Mater. **8**, 11, 920 (1996).
- [15] A.S. Komolov, K. Schaumburg, V. Monakhov. Thin Solid Films. **311**, 1–2, 259 (1997).
- [16] S.M. Sze. Physics of semiconductor devices. Sect. 1.6, Append. H. Wiley, N.Y. (1981).
- [17] J.L. Bredas, G.B. Street, B. Themans et al. J. Chem. Phys. **83**, 3, 1323 (1985).
- [18] R.H. Bube. Photoelectronic properties of semiconductors. Cambridge University Press, Cambridge (1992). P. 318.
- [19] H.G. Keiss. Conjugated conducting polymers. Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [20] E.F. Lazneva, N. Andreeva, A.S. Komolov et al. Phys. Low-Dim. Struct. **10**, 71 (1997).