

Фоточувствительные структуры на основе монокристаллического кремния и пленок фталоцианина CuPc. Получение и свойства

© Г.А. Ильчук, Н.В. Климова⁺, О.И. Коньков, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, Л.И. Рудая⁺, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь[¶], Е.И. Теруков, В.В. Шаманин[‡], Т.А. Юрпе⁺

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технологический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 13 января 2004 г. Принята к печати 14 января 2004 г.)

Методами вакуумного термического осаждения фталоцианина CuPc на поверхность кристаллического кремния и последующего магнетронного распыления мишени ZnO с добавкой Al впервые созданы фоточувствительные структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$. Максимальная фоточувствительность этих структур $S_m^m \approx 20 \text{ В/Вт}$ реализуется при освещении со стороны пленки ZnO и наблюдается в диапазоне 1–3.2 эВ при $T = 300 \text{ К}$. При наклонном падении линейно поляризованного излучения со стороны ZnO обнаруживается наведенный фотополюхроизм, величина которого осциллирует в результате интерференции линейно поляризованного излучения в пленке ZnO. Сделан вывод о перспективах использования предложенных структур в широкополосных фотопреобразователях естественного излучения и экспрессно перестраиваемых фотоанализаторах линейно поляризованного излучения.

Создание и исследование различных типов гетероструктур относится к числу актуальных направлений развития современной электроники [1–3]. В последние годы в процесс создания гетеропереходов все более широко вовлекаются органические вещества как естественного, так и синтетического происхождения [4–7]. В частности, квантовая эффективность тонкопленочных солнечных фотопреобразователей на органических материалах уже доведена до 3.6% [6], и при этом предсказывается, что будущий прогресс в области солнечных элементов может быть достигнут на основе композиций донорных и акцепторных веществ органической природы [8]. В данной работе приводятся результаты первой попытки использования контакта тонких пленок фталоцианина CuPc (органического полупроводника p -типа) с кристаллическим $n\text{-Si}$ при создании фоточувствительных структур.

1. Для изготовления исследуемых структур использовались подложки $n\text{-Si}$ с ориентацией (111) толщиной $\sim 300 \text{ мкм}$ и площадью до 2 см^2 с удельным сопротивлением $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $T = 300 \text{ К}$. Методом вакуумного термического напыления при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$ на полированной поверхности кремниевой подложки сформированы пленки фталоцианина CuPc. Последние были однородно окрашены в синий цвет, имели зеркально-гладкую наружную поверхность и обладали достаточно хорошей адгезией к поверхности подложки из $n\text{-Si}$.

Для получения гетероструктур на поверхность пленок органического CuPc методом магнетронного распыления пресерованной мишени нелегированного ZnO с добавкой 2.5% чистого алюминия в среде аргона осаждалась высокопроводящая пленка ZnO:Al ($n \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$

при $T = 300 \text{ К}$) [9]. В течение процесса осаждения ZnO:Al длительностью 2–4 ч температура подложки не превышала 50°C при давлении аргона 0.5 Па. Поверхность выращенных таким методом пленок $n\text{-ZnO:Al}$, как правило, была зеркально-гладкой и однородно окрашенной в темно-зеленый цвет при освещении интегральным светом от лампы накаливания. Следует отметить, что зеркальность поверхности, адгезия и интерференционная окраска пленок ZnO:Al, нанесенных одновременно в одном и том же процессе на поверхность органической пленки и кристаллической подложки, были практически идентичными. Это позволяет высказать предположение о том, что в процессе формирования пленки ZnO:Al не наблюдается химического взаимодействия ZnO с CuPc.

2. Измеренные стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных структур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ обнаруживают четкий эффект выпрямления (рис. 1). Пропускное направление ВАХ для всех полученных структур соответствует подключению плюса внешнего источника тока к пленке $n\text{-ZnO:Al}$. При напряжениях смещения $|U| \approx 10 \text{ В}$ для лучших структур прямой темновой ток превышает обратный в $\sim 3 \cdot 10^3$ раз ($T = 300 \text{ К}$). Освещение структур со стороны ZnO излучением от лампы накаливания мощностью $P \approx 10 \text{ мВт/см}^2$ вызывает рост обратного тока при $U = -10 \text{ В}$ на 2 порядка, тогда как характер ВАХ остается неизменным.

При прямых смещениях до 1.1 В темновой ток структур следует известному диодному уравнению

$$I = I_s [\exp(eU/\beta kT) - 1], \quad (1)$$

где ток насыщения I_s , обычно лежит в пределах $10^{-9} - 10^{-10} \text{ А}$ при $T = 300 \text{ К}$, а коэффициент β изменя-

[¶] E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

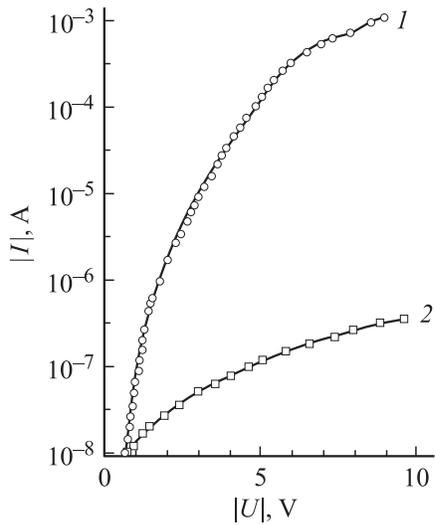


Рис. 1. Прямая (кривая 1) и обратная (кривая 2) ветви вольт-амперной характеристики структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$. (Образец № 1-2. $T = 300\text{ K}$). Пропускное направление отвечает минусу внешнего смещения на пленке $n\text{-ZnO:Al}$.

ется от 5 до 17. С ростом напряжения прямого смещения $U > 5\text{ V}$ темновой ток следует линейному закону:

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (2)$$

где напряжение отсечки $U_0 \approx 4.5\text{ V}$, а остаточное сопротивление изменяется в диапазоне $R_0 = 500\text{--}9000\text{ Ом}$ для разных структур.

В широком диапазоне смещений от 2 до 25 В обратные токи исследованных структур подчиняются степенной зависимости $I \propto U^m$, где показатель степени $m = 1.8$. Эта близкая к квадратичной зависимость тока от напряжения смещения может свидетельствовать о проявлении токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме подвижности — безловушечный квадратичный закон [10,11]:

$$I = U^2 \frac{9\epsilon\epsilon_0\mu A}{8L^3}, \quad (3)$$

где ϵ , ϵ_0 — диэлектрические проницаемости среды и вакуума, μ — подвижность дырок в органической пленке, A — площадь и L — толщина структуры.

3. При освещении изучаемых структур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ (контакты a - b на вставке к рис. 2) обнаруживается фотонапряжение, знак которого не зависит от места локализации светового зонда (диаметром 0.3 мм) на поверхности образца, энергии падающих фотонов и интенсивности излучения. Во всех опытах знак фотонапряжения отвечает плюсу на контакте a , что в свою очередь согласуется с направлением выпрямления в полученных структурах. Проведенные исследования показали, что максимальное фотонапряжение холостого хода $\sim 40\text{ мВ}$ и ток короткого замыкания $\sim 0.1\text{ мА}$ достигаются при плотности потока падающего

излучения $\sim 10\text{ мВт/см}^2$. Максимальная вольтовая фоточувствительность лучших из полученных структур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ составляет $S_V^m \approx 20\text{ В/Вт}$ при $T = 300\text{ K}$ и всегда реализуется при их освещении со стороны пленки $n\text{-ZnO:Al}$.

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для гетероструктур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ в неполяризованном излучении, рассчитанной как отношение тока короткого замыкания к числу падающих фотонов, приведена на рис. 2 (кривая 1). Там же для сравнения представлены спектры $\eta(\hbar\omega)$ для составляющих эту структуру гетеропереходов $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ и $p\text{-CuPc-n-Si}$ (рис. 2, кривые 2-4). При этом следует отметить, что вольтовая фоточувствительность гетероперехода $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ близка к значениям S_V^m для гетероструктуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ в целом, причем полярность фотонапряжения у них совпадает, т. е. пленка $n\text{-ZnO:Al}$ всегда заряжается отрицательно. Как видно из рис. 2 (кривые 1 и 2), спектры фоточувствительности

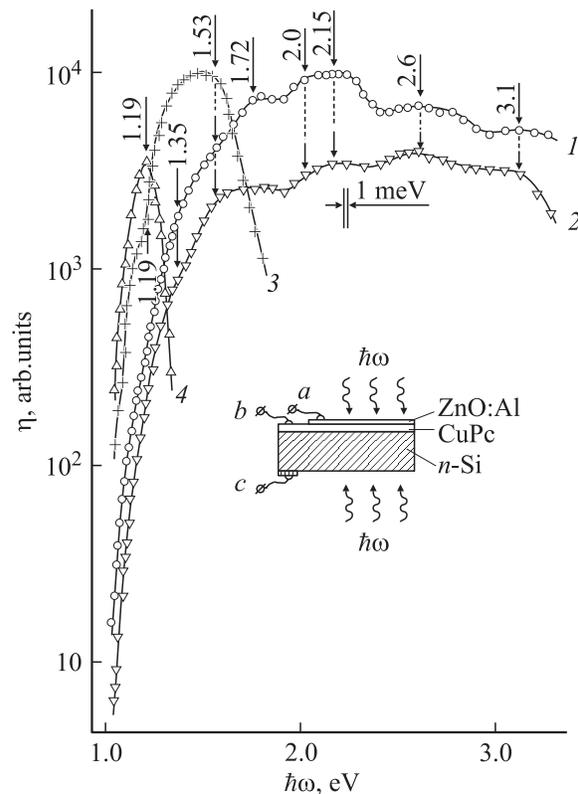


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ (кривая 1, освещение со стороны $n\text{-ZnO:Al}$), $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ (кривая 2, освещение со стороны пленки $n\text{-ZnO:Al}$) и $p\text{-CuPc-n-Si}$ (кривые 3 и 4, геометрия освещения: кривая 3 — со стороны $p\text{-CuPc}$, кривая 4 — со стороны $n\text{-Si}$) при $T = 300\text{ K}$ в неполяризованном излучении. Образец № 1-1. Для исключения наложения спектры смещены вдоль оси η . На вставке — схема структуры и геометрия освещения неполяризованным излучением; символами a , b , c отмечены контакты.

сравниваемых структур при их освещении со стороны пленки $n\text{-ZnO:Al}$ весьма близки. Действительно, в этих структурах fotocувствительность наблюдается в широком спектральном диапазоне от 1 до 3.2 эВ, а полная ширина спектров fotocувствительности на их полувысоте $\delta \approx 1.3\text{--}1.7$ эВ. Следует также обратить внимание на качественное соответствие величин энергий, соответствующих особенностям спектров $\eta(\hbar\omega)$ обсуждаемых структур, проявившихся в виде перегибов и максимумов, которые указаны у спектральных кривых стрелками (рис. 2, кривые 1 и 2). В целом наблюдаемое сходство спектров $\eta(\hbar\omega)$ и близость значений S_V^m для структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ и гетероперехода $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ при их освещении со стороны пленки ZnO позволяет предположить, что основной вклад в fotocувствительность таких структур определяется гетероконтактом ZnO-CuPc.

Энергетическое положение начала длинноволнового роста fotocувствительности при $\hbar\omega \gtrsim 1$ эВ в гетеропереходе $p\text{-CuPc-n-Si}$ (рис. 2, кривые 3 и 4) оказалось независимым от геометрии освещения и по величине совпадающим с таковым для гетероструктур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ и $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ (рис. 2, кривые 1 и 2). В то же время в целом спектры $\eta(\hbar\omega)$ гетероперехода $p\text{-CuPc-n-Si}$ оказались узкополосными. Так, при освещении со стороны подложек $n\text{-Si}$ (толщина ~ 300 мкм) спектры fotocувствительности имеют выраженный коротковолновый спад при $\hbar\omega > 1.19$ эВ, который вызван ростом коэффициента оптического поглощения в $n\text{-Si}$, в результате которого слой фотогенерированных носителей заряда все более удаляется от активной области гетероперехода, и, как следствие, наступает спад η (рис. 2, кривая 4). В такой геометрии фоторегистрации величина $\delta \approx 0.15$ эВ.

С переходом к освещению перехода $p\text{-CuPc-n-Si}$ со стороны его широкозонной компоненты CuPc [6] полная ширина спектра $\eta(\hbar\omega)$ относительно предыдущей геометрии освещения возрастает приблизительно вдвое и достигает значения $\delta \approx 0.3$ эВ. Коротковолновый спад fotocувствительности при $\hbar\omega > 1.53$ эВ (рис. 2, кривая 3) обусловлен увеличением с ростом энергии фотонов коэффициента оптического поглощения в тонких пленках $p\text{-CuPc}$ (толщиной $d \approx 1$ мкм), сопровождающимся удалением зоны фотогенерированных носителей заряда от активной области гетероконтакта CuPc с кристаллическим кремнием.

При этом важно обратить внимание на то, что энергетическое положение коротковолнового спада $\eta(\hbar\omega)$ при освещении гетероперехода $p\text{-CuPc-n-Si}$ со стороны CuPc (рис. 2, кривая 3) соответствует началу резкого роста η в структуре $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ (рис. 2, кривая 1). Это обстоятельство обусловлено различиями в локализации активной области в сравниваемых барьерах. Действительно, в случае структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ активная область расположена не на гетерогранице $p\text{-CuPc-n-Si}$, а на гетероконтакте ZnO-CuPc. При освещении структуры со стороны пленки

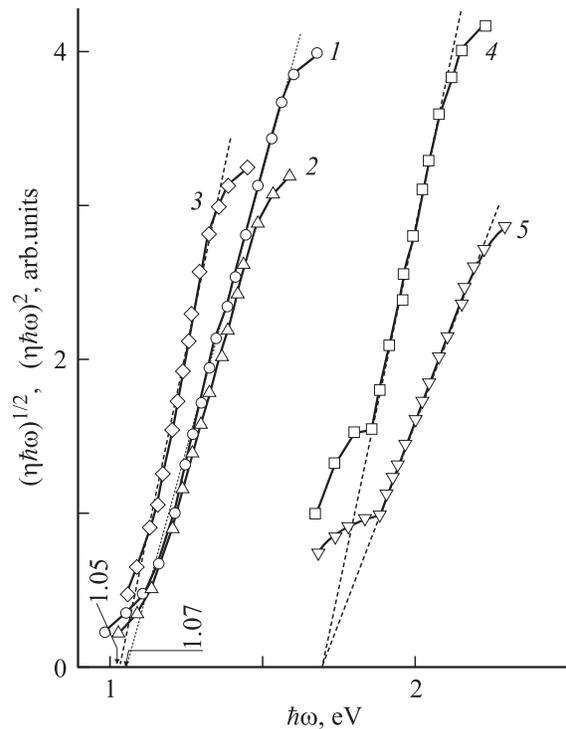


Рис. 3. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ — кривые 1–3 и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ — кривые 4 и 5 для структур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ (кривые 1, 4); $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ (кривые 2 и 5) и $p\text{-CuPc-n-Si}$ (кривая 3) при $T = 300$ К. Образец № 1-1.

$n\text{-ZnO}$ рост оптического поглощения в толще пленки фталоцианина CuPc сопровождается приближением зоны фотогенерированных носителей заряда к активной области гетероконтакта и, соответственно, к резкому расширению спектральной полосы fotocувствительности в коротковолновую область вплоть до 3.1 эВ, чего не удалось достичь в двухслойных гетеропереходах CuPc-C₆₀ [8].

На рис. 3 представлены результаты анализа спектров фотоактивного поглощения исследуемых структур на основе пленки фталоцианина CuPc. Из этого анализа следует, что край фотоактивного поглощения структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ (рис. 3, кривая 1), а также гетеропереходов $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ и $p\text{-CuPc-n-Si}$ (рис. 3, кривые 2 и 3) спрямляется в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$. При этом экстраполяция $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ дает значения энергии $\hbar\omega$, близкие к ширине запрещенной зоны кремния [12], а вид этих зависимостей с позиций теории межзонного поглощения в полупроводниках [13] позволяет связать длинноволновую границу fotocувствительности рассматриваемых структур с непрямыми межзонными переходами в кремнии.

Коротковолновая часть спектров относительной квантовой эффективности фотопреобразования в изучаемых структурах, как видно из рис. 3 (кривые 4 и 5), хорошо описывается квадратичной зависимостью $(\eta\hbar\omega)^2 \propto \hbar\omega$ и может быть приписана прямым межзонным оптическим переходам [13] в пленках органического по-

лупроводника CuPc. Экстраполяция типа $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$, как видно из рис. 3, дает совпадающее для структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ и входящего в нее гетероперехода $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ значение энергии отсечки. Наконец, начало коротковолнового спада фоточувствительности структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ и входящего в нее гетероперехода $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ (рис. 2, кривые 1 и 2) в области $\hbar\omega > 3.1$ эВ может быть связано с наступлением высокого оптического поглощения в области межзонного поглощения в пленке ZnO [14].

4. Исследования структур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ при освещении линейно поляризованным излучением (ЛПИ) вдоль нормали к освещаемой плоскости пленки $n\text{-ZnO:Al}$ позволяет сделать заключение о том, что изменения пространственной ориентации вектора электрического поля \mathbf{E} световой волны практически не влияют на величину их фоточувствительности. Следовательно, естественный фотоплекроизм в таких структурах отсутствует, что прямо связано с изотропным характером поглощения в веществах исследованных структур [6].

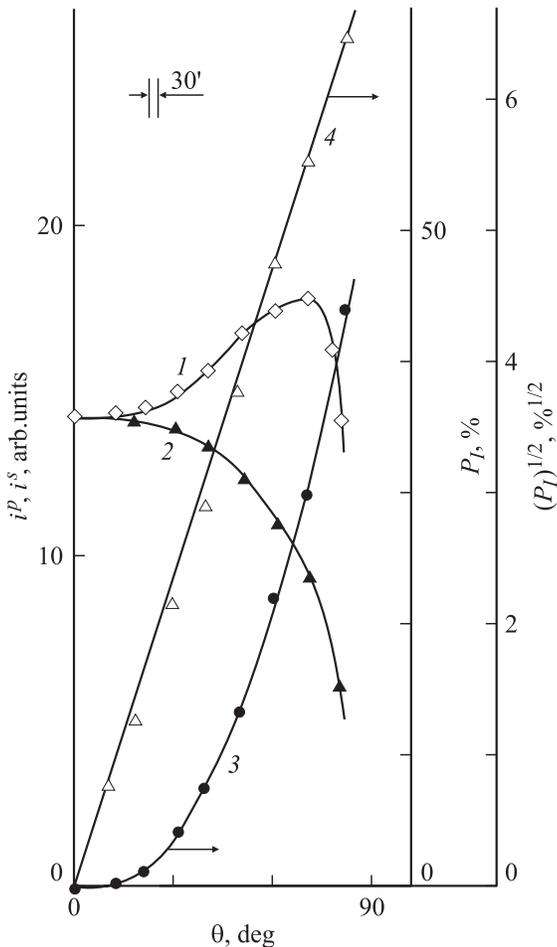


Рис. 4. Зависимости токов короткого замыкания (1 — i^p , 2 — i^s) и коэффициента наведенного фотоплекроизма (3 — P_I , 4 — $P_I^{1/2}$) от угла падения линейно поляризованного излучения θ на поверхность пленки ZnO структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ при $T = 300$ К. Образец № 1-2; $\hbar\omega = 2.7$ эВ. Освещение структуры со стороны пленки ZnO.

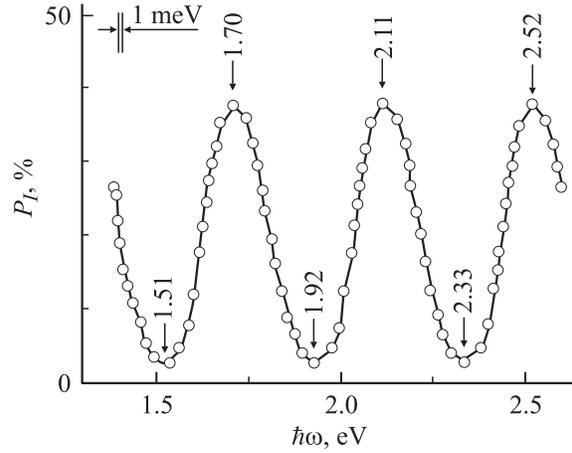


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоплекроизма структуры $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ при $T = 300$ К. Образец № 1-2, $\theta = 75^\circ$. Освещение структуры со стороны пленки ZnO.

Фотоплекроизм в полученных структурах возникает только в условиях наклонного падения ЛПИ на приемную плоскость ZnO. На рис. 4 в качестве примера приведены зависимости фототоков короткого замыкания i^p ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{IP}$, где \mathbf{IP} — плоскость падения ЛПИ) и i^s ($\mathbf{E} \perp \mathbf{IP}$), а также коэффициента наведенного фотоплекроизма [17]:

$$P_I = \frac{i^p - i^s}{i^p + i^s}, \quad (4)$$

от угла падения θ пучка ЛПИ на приемную плоскость ZnO при $\hbar\omega = \text{const}$ в области фоточувствительности структур. Представленные на рис. 4 угловые зависимости i^p и i^s находятся в соответствии с соотношениями Френеля [18], а коэффициент наведенного фотоплекроизма следует квадратичному закону [19]:

$$P_I \propto \theta^2, \quad (5)$$

причем экспериментальные значения P_I согласуются с теоретической оценкой при учете показателя преломления ZnO [14].

Важно отметить, что такое соответствие наблюдалось только в окрестности определенных энергий падающих фотонов. При удалении от этих энергий угловые зависимости фототоков становились аномальными, а экспериментальные значения P_I снижались относительно ожидаемых согласно [14]. При этом возникает явление осцилляции наведенного фотоплекроизма (рис. 5), которое связывается с интерференцией ЛПИ в тонкопленочной компоненте полученных структур [17]. Представленные на рис. 4 угловые зависимости фототоков и коэффициента P_I имеют место только в максимумах зависимостей $P_I(\hbar\omega)$, тогда как в минимумах $P_I(\hbar\omega)$ угловые зависимости $i^p(\theta)$ и $i^s(\theta)$ становятся аномальными. Наблюдаемые минимумы в спектрах коэффициента наведенного фотоплекроизма, согласно [17], соответствуют условию максимального просветления $P_I \rightarrow 0$. Оценка

толщины пленок $n\text{-ZnO:Al}$ из наблюдаемых осцилляций в спектрах P_I (рис. 5) совпадает с результатом прямых измерений.

Наблюдение явления осцилляции фотоплетохроизма для полученных структур позволяет сделать важный вывод о достаточно высоком совершенстве пленок $n\text{-ZnO:Al}$, полученных осаждением методом магнетронного напыления на поверхность пленок фталоцианина CuPc.

5. В спектральных зависимостях fotocувствительности впервые полученных fotocувствительных структур $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc-n-Si}$ и гетеропереходов $n\text{-ZnO:Al-p-CuPc}$ четко проявляется характерный для идеальных гетеропереходов эффект окна [15], когда энергетическое положение длинноволновой и коротковолновой границ определяется межзонным поглощением в компонентах структур, а высокая fotocувствительность реализуется для энергий, заключенных между ширинами запрещенных зон этих веществ. Результаты выполненных исследований фотоэлектрических свойств гетероконтакта органический–(неорганический полупроводник) указывают на перспективы его применения в широкополосных фотопреобразователях естественного излучения и селективных фотоанализаторах линейно поляризованного излучения.

[18] Г.С. Ландсберг. *Оптика* (М., Наука, 1976).

[19] G.A. Medvedkin, Yu.V. Rud'. *Phys. St. Sol.* (a), **67**, 333 (1981).

Редактор Т.А. Полянская

Photosensitive structures based on silicon single crystals and on CuPc phthalocyanine films: fabrication and properties

G.A. Ilchuk, N.V. Klimova⁺, O.I. Kon'kov, S.E. Nikitin, Yu.A. Nikolaev, L.I. Rudaya⁺, V.Yu. Rud'*⁺, Yu.V. Rud', E.I. Terukov, V.V. Shamanin[≠], T.A. Yurre⁺

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

+ St. Petersburg State Technological Institute
(Technical University),
190013 St. Petersburg, Russia

≠ The Institute of High-Molecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. *ФТП*, **32**, 3 (1988).
- [2] N.N. Ledentsov. *IEEE Select Top Quant. Electron.*, **8**, 1015 (2002).
- [3] Н.Н. Новиков, М.В. Максимов, Ю.М. Шерняков, Н.Ю. Гордеев, А.Р. Коваль, А.Е. Жуков, С.С. Михрин, Н.А. Малеев, А.П. Васильев, В.М. Устинов, Ж.И. Алфёров, Н.Н. Леденцов, Д. Бимберг. *Тез. докл. VI Росс. конф. по физике полупроводников* (СПб., ФТИ, 2003).
- [4] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Х. Шпунт. *ФТП*, **31**, 1 (1997).
- [5] C.W. Tang. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1986).
- [6] P. Penmans, S.R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 126 (2001).
- [7] R. Rinaldi, E. Branca, R. Cingolani, S. Masiero, G.P. Spada, G. Collareli. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3541 (2001).
- [8] P. Penmans, S. Uchida, S.R. Forrest. *Nature*, **425**, 158 (2003).
- [9] С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. *ФТП*, **37**, 1329 (2003).
- [10] E. Hernandez. *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 285 (1998).
- [11] Г. Ламперт, П. Марк. *Инижекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [12] S.M. Sze. *Physics of Semiconductors Devices* (Wiley-Interscience, N. Y., 1981).
- [13] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [14] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).
- [15] А. Милне, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [16] Ю.В. Рудь. *Изв. вузов СССР. Физика*, **29**, 68 (1986).
- [17] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **30**, 100 (1996).