

Фотоэлектрические свойства структур $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$

© 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 Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Национальный университет „Львовська политехника“,
79013 Львов, Украина

[†] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 июня 2004 г. Принята к печати 9 июня 2004 г.)

Получены первые фоточувствительные структуры $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$. Исследованы стационарные вольт-амперные характеристики и спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования полученных структур. Обсуждаются механизмы токопереноса и процессы фоточувствительности в новых структурах. Сделан вывод о перспективах их применения в качестве мультиполосных фотопреобразователей естественного излучения.

Полупроводниковые свойства фталоцианинов различных металлов известны достаточно давно [1,2]. На их основе уже созданы и исследованы первые фотопреобразователи солнечного излучения с квантовой эффективностью около 3.6% [3]. Недавно была установлена возможность использования гетероконтакта малоизученного класса органических полупроводников (на примере фталоцианина меди CuPc) с неорганическими полупроводниками (на примере кристаллического кремния) при создании фоточувствительных структур нового поколения [4]. С учетом [1,2] можно полагать, что изменение природы входящих в структуру фталоцианина металлов в дальнейшем позволит управлять фотоэлектрическими параметрами таких структур. Настоящая работа является продолжением этого перспективного направления современной электроники и посвящена первым исследованиям свойств структур на основе фталоцианина свинца PbPc .

При получении структур использовались пластины $p\text{-Si}$ толщиной ~ 0.3 мм и площадью около 2 см². Высокое качество поверхности пластин с кристаллографической ориентацией (111) обеспечивалось посредством механической и последующей химической обработки. На поверхность таких пластин методом вакуумной термической сублимации порошка фталоцианина свинца PbPc осуществлялось осаждение его тонких пленок ($d \approx 1$ мкм). Выбранные режимы сублимации обеспечили получение на поверхности пластин кремния пленок PbPc с зеркальной поверхностью и высокой адгезией в отношении поверхности подложек, температура которых во время процесса осаждения не превышала $\sim 50^\circ\text{C}$. Получение структур завершалось нанесением тонкой пленки $n\text{-ZnO:Al}$ на поверхность пленки PbPc , выращенной на подложке $p\text{-Si}$. Выращивание тонких ($d \approx 1$ мкм) пленок $n\text{-ZnO:Al}$ достигалось методом магнетронного распыления мишени ZnO:Al в среде аргона. Давление аргона в процессе роста обеспечивало контроль концентрации свободных электронов в пленке

ZnO . Время процесса выращивания пленки ZnO изменялось в диапазоне 2–4 ч и определяло их толщину. При давлениях аргона около 0.5 Па концентрация свободных электронов в полученных пленках ZnO достигала $\sim 10^{20}$ см⁻³ и в диапазоне 80–300 К практически не зависела от температуры. Качество поверхности пленки $n\text{-ZnO:Al}$ соответствовало качеству поверхности подложки. В результате применения рассмотренной выше последовательности технологических процессов были получены первые структуры $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$.

Стационарная вольт-амперная характеристика типичной структуры $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ приведена на рис. 1. Видно, что полученные структуры обнаруживают четкий эффект выпрямления. Пропускное направление для таких структур обычно реализуется при положительной полярности внешнего смещения на кристалле подложки

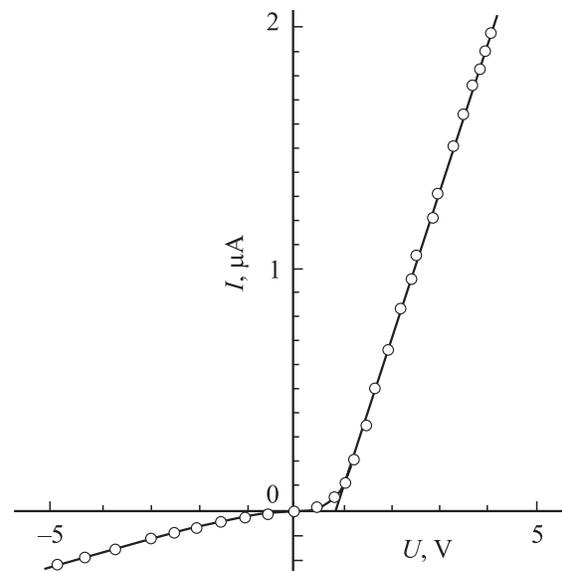


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ при $T = 300$ К. Пропускное направление соответствует положительной полярности внешнего напряжения смещения на кристалле подложки $p\text{-Si}$ (КДБ-0.03).

^{††} E-mail: rudvas@spbstu.ru

$p\text{-Si}$. Коэффициент выпрямления для первых структур при напряжениях $U \approx 4$ В, определенный из отношения прямого тока к обратному, обычно составлял ≈ 10 . Начальный участок прямых вольт-амперных характеристик таких структур следует экспоненциальному закону и диодный показатель $\beta \approx 6\text{--}8$, что позволяет высказать предположение о туннельно-рекомбинационной природе прямого тока. При прямых смещениях $U > 1$ В ток начинает следовать линейному закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (1)$$

где напряжение отсечки $U_0 \approx 0.9$ В, а остаточное сопротивление $R_0 \approx 2 \cdot 10^6$ Ом при $T = 300$ К. Обратный ток в полученных структурах следует степенному закону $I \propto U^m$, где значение показателя степени в исследованном диапазоне температур $m \approx 2$, что, согласно [5], может указывать на проявление токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме подвижности (безловушечный квадратичный закон) [5].

При освещении полученных структур $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ возникает фотозлектрический эффект, который доминирует при освещении со стороны их широкозонной компоненты — пленки $n\text{-ZnO:Al}$. Независимо от места локализации светового зонда (диаметр ~ 0.4 мм) на поверхности структур, энергии фотонов и интенсивности падающего излучения отрицательная полярность фотонапряжения во всех полученных структурах соответствует пленке $n\text{-ZnO:Al}$. Это согласуется с направлением выпрямления. Проведенные измерения показали, что в лучших из полученных структур $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ в указанной на рис. 2 геометрии фоторегистрации максимальная вольтовая фоточувствительность ~ 100 В/Вт, а токовая ~ 2 мкА/Вт. Можно полагать, что низкая токовая фоточувствительность полученных структур ограничена в основном высоким остаточным сопротивлением. Очевидно, что для повышения эффективности фотопреобразования необходимо искать пути снижения величины R_0 исследованных в этой работе структур ZnO/PbPc/Si .

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для одной из структур $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ в неполяризованном излучении дана на рис. 2. Из него следует, что в условиях освещения таких структур со стороны их широкозонной компоненты наблюдается фотопреобразование в широкой спектральной области от 1 до 3 эВ. Длинноволновая граница фоточувствительности таких структур подчиняется характерному для не прямых межзонных оптических переходов закону [6]

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

где A' — константа, E_g^{in} — ширина запрещенной зоны. Экстраполяция длинноволнового края спектров $\eta(\hbar\omega)$ вида $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ дает $E_g^{in} \approx 1.10$ эВ, что соответствует кристаллическому кремнию [7,8].

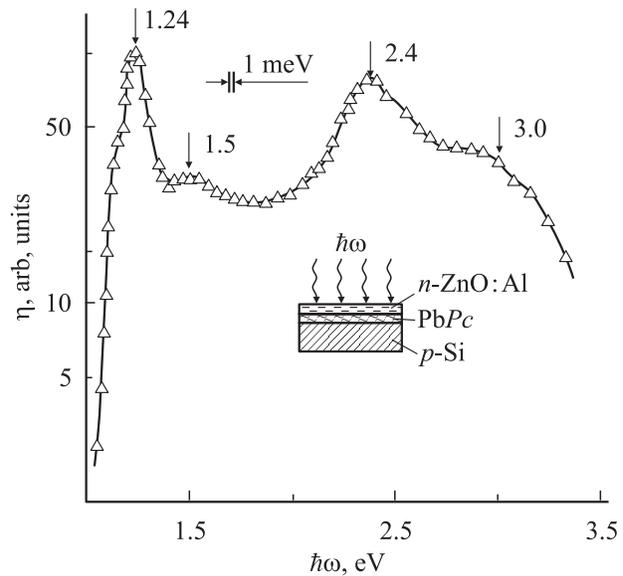


Рис. 2. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ при $T = 300$ К. Освещение структуры неполяризованным излучением со стороны пленки $n\text{-ZnO:Al}$ ($d \sim 1$ мкм). На вставке — конструкция структуры и геометрия освещения.

Наблюдаемый в спектральных зависимостях $\eta(\hbar\omega)$ коротковолновый спад фоточувствительности при $\hbar\omega > 3$ эВ удовлетворительно согласуется с началом межзонного поглощения в ZnO [7]. Поэтому этот спад следует связывать с ростом оптического поглощения в пленке ZnO , что сопровождается увеличением расстояния слоя фотогенерированных пар от активной области таких структур, и, как результат, в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ возникает коротковолновая граница. Следовательно, фоточувствительность в полученных структурах $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ проявляется в „зазоре“ между ширинами запрещенных зон, входящих в состав структуры неорганических полупроводников Si и ZnO . В этом плане по аналогии с традиционными гетеропереходами, основанными на контакте двух неорганических полупроводников, есть основания сделать заключение о выполнении в новых структурах ZnO/PbPc/Si эффекта окна [9,10]. Однако в отличие от традиционных гетеропереходов в диапазоне между ширинами запрещенных зон Si и ZnO в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ структур $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ фоточувствительность не сохраняется постоянной, а, напротив, имеет хорошо воспроизводимые во всех таких структурах спектральные особенности, отмеченные на рис. 2 стрелками.

Такие же особенности ранее нами обнаружены для структур $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ [4]. Эти особенности могут быть связаны с дискретным характером энергетического спектра фталоцианинов различных металлов [11], когда замена одного из них на другой сопровождается изменениями в энергетическом положении и интенсив-

ности соответствующих этим особенностям окон прозрачности и полос поглощения. Именно по этой причине спектральные положения максимумов и минимумов фоточувствительности в „зазоре“ между ширинами запрещенных зон неорганических полупроводников в структурах $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ (рис. 2), с одной стороны, и в структуре $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ [4], с другой стороны, отличаются между собой.

Обращаясь к спектру $\eta(\hbar\omega)$ структуры $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ (рис. 2), можно указать на новую, относительно традиционных гетеропереходов [9,10], возможность обеспечения в таких структурах фоточувствительности только в определенных спектральных участках и поэтому „слепых“ по отношению к имеющемуся излучению вне этих полос. Действительно, из рис. 2 можно видеть, что для полученной структуры в спектре фоточувствительности имеются два четких максимума при энергиях фотонов $\hbar\omega_1 \cong 1.24$ и $\hbar\omega_2 \cong 2.4$ эВ. Полные ширины этих полос на полувысоте абсолютного максимума фоточувствительности $\hbar\omega_1$ составляют $\delta_1 \approx 0.18$ эВ и $\delta_2 \approx 0.69$ эВ соответственно. Можно думать, что дальнейшие исследования спектрального распределения фоточувствительности структур на основе фталоцианинов металлов различной природы и различных полупроводников позволят установить закономерности управления спектрами $\eta(\hbar\omega)$ таких фотопреобразователей.

Таким образом, впервые получены структуры ZnO/PbPc/Si , и на основании исследования их фотоэлектрических свойств установлена возможность их применения в качестве мультиполосных фотопреобразователей с контролируемым спектральным контуром максимальной фоточувствительности.

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

Список литературы

- [1] А.Т. Варганян. ЖФХ, **22**, 769 (1948).
- [2] А.Т. Варганян. ЖФХ, **32**, 168 (1958).
- [3] P. Penmans, S.R. Forrest. Appl. Phys. Lett., **79**, 126 (2001).
- [4] Г.А. Ильчук, Н.В. Климова, О.И. Коньков, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, Я.И. Рудая, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.В. Шаманин, Т.А. Юрре. ФТП, **38** (9), (2004).
- [5] Г. Ламперт. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [6] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977);
- [7] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ* Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).
- [8] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (М., Энергия, 1976).
- [9] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984). [Пер. с англ.: S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley-Intersci., N.Y., 1981)].

[10] A.G. Milnes, D.L. Feucht. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*. (Academic Press, N.Y., 1972).

[11] A. Stern, F. Prukhner. Z. Phys. Chem. A, **178**, 420 (1937).

Редактор Л.В. Беляков

Photovoltaic properties of $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ structures

G.A. Il'chuk*, S.E. Nikitin, Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud'+, Yu.V. Rud', E.I. Terukov

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

* National University „Lviv's'ka Politehnika“,
79013 Lviv, Ukraine

+ St. Petersburg State Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract For the first time the photosensitive structures $n\text{-ZnO:Al/PbPc/p-Si}$ have been prepared. Stationary current-voltage characteristics and spectral dependencies of relative quantum efficiency of photoconversion for the obtained structures are studied. Different mechanisms of the current flow and the process of photosensitivity are discussed. The conclusion concerning the application perspectives of the new type photosensitive structures as multiband photoconverters of unpolarized radiations are formulated.