

## Гетеропереходы полисалицилиденазометины/Si (GaAs): создание и свойства

© Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь†, Е.И. Теруков,  
Н.М. Геллер+, А.Г. Иванов+, В.В. Шаманин+

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

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

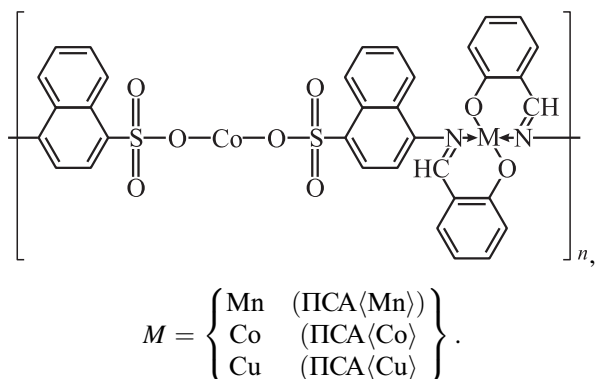
+ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 июля 2009 г. Принята к печати 18 августа 2009 г.)

Предложена и реализована атермическая безвакуумная технология и впервые созданы гетеропереходы неклассически полисопряженные полисалицилиденазометины/Si (GaAs). Установлено, что максимальная фоточувствительность полученных гетеропереходов достигается при их освещении со стороны тонких пленок полимеров в спектральном диапазоне 1–3.5 эВ. Сделан вывод о возможности применения новых гетеропереходов в качестве широкополосных фотопреобразователей оптического излучения.

Создание новых гетеропереходных структур на алмазоподобных полупроводниках, как правило, сопровождается расширением функционального диапазона существующих полупроводниковых приборов и открывает возможности упрощения и соответственно удешевления технологии их изготовления [1]. В настоящее время усилился интерес к фотоэлектрическим свойствам прямого контакта классических алмазоподобных полупроводников с веществами органической природы [2–4]. Настоящая работа содержит результаты первых исследований электрических свойств, впервые синтезированных неклассически полисопряженных полисалицилиденазометинов (ПСА) [5], а также развитого атермического безвакуумного процесса создания фоточувствительных гетеропереходов на новых полимерах и комплексные исследования их свойств.

1. Для исследования температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  ПСА изготавливались тонкие гомогенные пленки следующих родственных полимеров, отличающихся вводимым в их состав атомом металла  $M$ . Структурное строение полученных полимеров представлено далее



Пленки формировались „полировочным“ методом [3] из растворов ПСА в  $\text{CHCl}_3$ , избыточный растворитель

† E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

из образцов удалялся за счет естественного испарения растворителя в вытяжной системе при комнатной температуре в течение 100–200 ч.

Измерения удельной электропроводности  $\sigma$  проводились на постоянном токе. В качестве омических контактов к пленкам ПСА использовалась медь, покрывающая подложки из высокоомного текстолита. В промежутках между контактными полосками вводилась капля раствора указанных выше полимеров ПСА(Mn,Co,Cu). После удаления растворителя пленки полимера затвердевали и были механически прочно соединены с контактными медными полосками. Средние размеры образцов обычно составляли  $0.02 \times 2 \times 4$  мм. Твердые пленки исследованных полимеров были однородно окрашенными от светло-желтого (ПСА(Co)) или светло-зеленого (ПСА(Cu)) до темно-коричневого (ПСА(Mn)) цвета в зависимости от их атомного состава и толщины ( $d = 0.01 - 0.1$  мм).

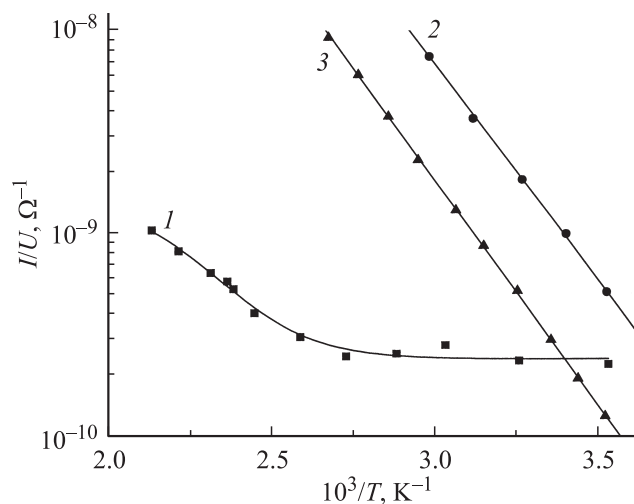


Рис. 1. Температурные зависимости относительной удельной электропроводности пленок полисалицилиденазометинов: 1 — ПСА(Mn), 2 — ПСА(Co), 3 — ПСА(Cu).

Данные измерений удельной электропроводности пленок синтезированных ПСА указаны в табл. 1. Видно, что при комнатной температуре значения  $\sigma$  для различных полимеров лежат в интервале  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  при 300 К.

На рис. 1 приведены типичные результаты первых измерений температурных зависимостей  $\sigma(T)$  в интервале 295–420 К. Главной закономерностью этих зависимостей является обнаружение активационного характера токопереноса в пленках исследованных полимеров. Действительно, для полимеров ПСА(Co) и ПСА(Cu) во всей исследованной области температур, а для ПСА(Mn) при  $T > 350$  К удельная электропроводность подчиняется известному закону [6]:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

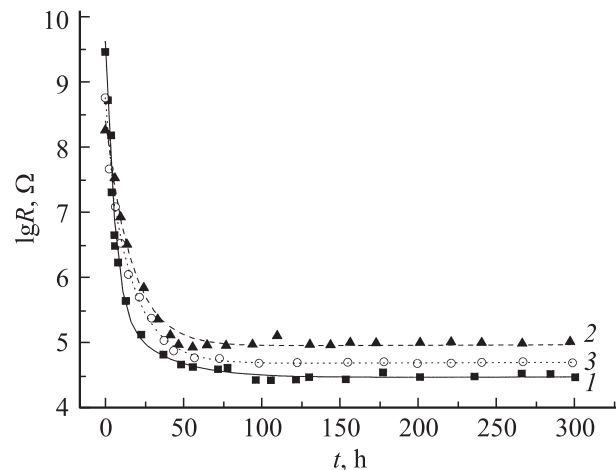
где  $E$  — энергия активации проводимости,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Оцененные в предположении высокой степени компенсации значения  $E$  для изученных полимеров приведены в табл. 1. Видно, что значения энергии активации для рассматриваемых ПСА лежат в области 0.2–0.4 эВ. На основании характера наблюдаемых зависимостей  $\sigma(T)$  есть основания полагать, что проводимость в новых полимерах имеет полупроводниковый характер. Это является одним из аргументов в пользу предположения о возможности применения новых полимеров в современной полупроводниковой электронике.

**Таблица 1.** Электрические свойства гомогенных пленок полисалицилиденазометин.  $T = 300$  К

Вещество пленок	$\sigma$ , Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$	$E$ , эВ
ПСА(Co)	$2.1 \cdot 10^{-8}$	0.44
ПСА(Cu)	$9.9 \cdot 10^{-7}$	0.44
ПСА(Mn)	$1.4 \cdot 10^{-7}$	0.22

2. В работе также впервые предпринималась попытка сформировать основы метода управления электропроводностью пленок синтезированных полимеров. С этой целью образцы пленок помещались в замкнутый объем совместно с кристаллическим йодом  $I_2$ , который при комнатной температуре испарялся и создавал определенное парциальное давление паров. В процессе такой выдержки производились измерения временной зависимости сопротивления  $R$  пленок ПСА. Типичные временные зависимости  $R(t)$  приведены на рис. 2.

Главной закономерностью экспериментальных зависимостей  $R(t)$  можно считать снижение их сопротивления при увеличении времени выдержки пленок  $t$  в парах йода в течение  $\sim 50$  ч. Выдержка пленок при  $t > 50$  ч (рис. 2) уже мало влияет на сопротивление пленок, в результате чего происходит медленное насыщение сопротивления



**Рис. 2.** Зависимости электрического сопротивления пленок ПСА от времени их выдержки в насыщенных парах йода при  $T = 300$  К: 1 — ПСА(Mn), 2 — ПСА(Co), 3 — ПСА(Cu).

пленок на уровне  $R_{\infty} \cong 10^4$ – $10^5$  Ом во всех исследованных образцах ПСА(Mn, Co, Cu) при  $T = 300$  К. Обе установленные закономерности  $R(t)$ : а) быстрый спад  $R \rightarrow R_{\infty}$  и б) наступающее затем слабое понижение сопротивления с дальнейшим ростом времени выдержки  $t > 50$  ч — позволяют высказать предположение о том, что установленная закономерность изменения сопротивления пленок, имеющих в своем составе различные металлы (Mn, Co, Cu), обусловлена диффузией  $I_2$  из паровой фазы в пленки синтезированных полимеров.

Таким образом, пленки неклассически полисопряженных полисалицилиденазометин обнаруживают характерный для классических алмазоподобных полупроводников эффект легирования, наступающий при растворении в них вводимого примесного элемента йода.

3. В результате выполненных исследований была также развита методика создания гетеропереходов (ГП) на основе неклассически полисопряженных полисалицилиденазометин, конструкция которых представлена на рис. 3, а. Для создания ГП на поверхность стеклянной пластины (1), покрытую полупрозрачным слоем металла (Ni, Mo и др.), со стороны металла устанавливались диэлектрические прокладки (2), между которыми вводилась капля раствора полимера (3). Затем путем прижима полупроводниковой пластины (4) создавалась „зажатая“ между металлизированной пленкой на стеклянной подложке и полупроводником (Si, GaAs) плоскопараллельная жидкая пленка (3) растворенного полимера ПСА. Параллельность достигалась за счет установки полупроводниковой пластины на опорные диэлектрические прокладки (2) равной высоты. В прижатом состоянии в результате испарения растворителя происходило формирование пленки полимера и фиксация взаимного расположения составных частей такого гетероперехода (рис. 3, а). Наконец, на ГП полимер/полупроводник наносились омические контакты (5).

4. Полученные методом безвакуумной атермической посадки на прямой контакт с начально жидкой каплей раствора полимеров ГП ПСА(Mn, Co, Cu) и их последующего затвердевания образовывались ГП, которые воспроизводимо обнаруживают четкое выпрямление. Пропускное направление в этих ГП реализуется при положительной полярности внешнего смещения на полупроводнике *p*-типа проводимости, тогда как для подложек *n*-типа оно меняется на обратное.

На рис. 3, *b* в качестве примера дана стационарная вольт-амперная характеристика (ВАХ) одного из впервые полученных гетеропереходов ПСА(Mn)/Si при  $T = 300$  К, а в табл. 2 указаны некоторые из параметров этих ГП. Из табл. 2 и рис. 3, *b* видно, что коэффициент выпрямления  $K$ , измеренный как отношение прямого тока к обратному, при напряжениях смещения  $U \approx 15$  В в первых ГП оказывается невысоким и для разных структур меняется от 1.5 до 4.5, что послужило первой демонстрацией принципиальной возможности достижения эффекта выпрямления в полученных ГП. Начальный участок прямых ВАХ ( $U < 5$  В), как следует из рис. 4, в новом типе гетеропереходов подчиняется

**Таблица 2.** Фотоэлектрические свойства гетеропереходов ПСА(Mn,Co,Cu)/Si (GaAs).  $T = 300$  К

Гетеропереходы	$K$ , ( $U \approx 15$ В)	$R_0$ , Ом ( $U = 20$ В)	$\hbar\omega^m$ , эВ	$\delta$ , эВ	$S^m$ , В/Вт
ПСА(Mn)/ <i>p</i> -Si	4.5	$5 \cdot 10^8$	1.5–1.6	0.8	20
ПСА(Co)/ <i>p</i> -Si	1.5	$1.3 \cdot 10^6$	1.5	0.7	300
ПСА(Co)/ <i>n</i> -Si	2.0	$1.2 \cdot 10^7$	1.35	0.39	60
ПСА(Cu)/ <i>p</i> -Si	2.5	$4 \cdot 10^7$	1.3	0.39	15
ПСА(Co)/ <i>p</i> -GaAs	2.0	$4 \cdot 10^6$	1.6	0.48	25

характерному для классических ГП на алмазоподобных полупроводниках экспоненциальному закону [6]:

$$I = I_S [e^{\frac{eU}{nkT}} - 1], \quad (2)$$

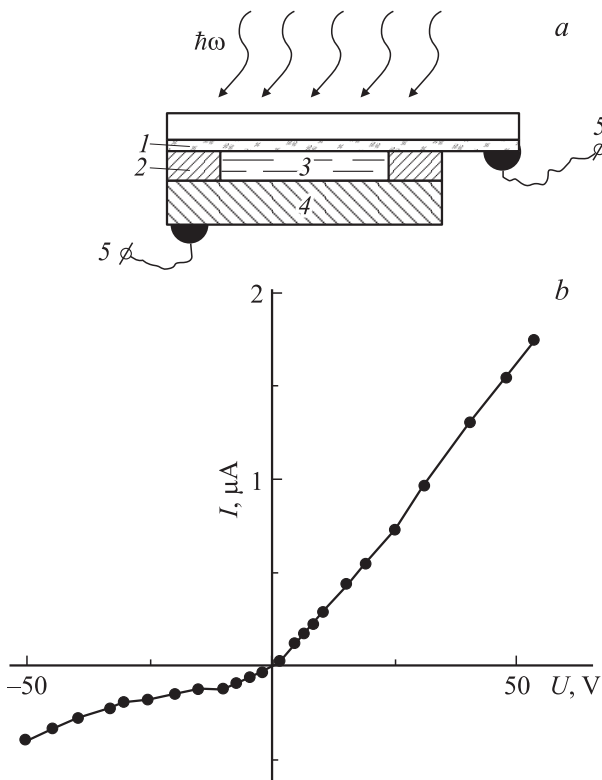
а оцененный из наклона прямой ВАХ в координатах  $\ln I - U$  коэффициент неидеальности ГП оказывается слишком высоким,  $n \approx 10 - 15$  (табл. 2). Этот результат может служить основанием для предположения о его туннельно-рекомбинационной природе [6]. Обнаруженное в области прямых смещений  $U > 10$  В отклонение от уравнения (2), по всей вероятности, обусловлено высоким последовательным сопротивлением полученных гетеропереходов. Обратный ток с ростом напряжения смещения с полученных ГП в исследованном диапазоне напряжений обычно возрастает по степенному закону  $U \propto I^m$ , где показатель степени  $m \approx 1 - 1.2$ , что обычно связывают с туннелированием носителей заряда или током, ограниченным пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [7,8]. Несовершенства периферии ГП, которые могут возникать на стадиях удаления растворителя и затвердевания полимерных пленок, также могут вносить вклад в наблюдаемый закон  $U \propto I^m$ .

В области прямых смещений, выше характерного для каждого из изученных ГП значения  $U$ , в ВАХ наблюдается переход от экспоненциального закона (2) к линейному:

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (3)$$

где  $U_0$  — напряжение отсечки, а  $R_0$  — остаточное сопротивление. Как видно из табл. 2, величина  $R_0$  в полученных структурах высокая и изменяется в достаточно широких пределах,  $4 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^8$  Ом при  $U \approx 10$  В. Однако очевидно, что для выявления возможной взаимосвязи величин  $U_0$  и  $R_0$  с природой полупроводников и полимеров требуются дальнейшие исследования новых ГП.

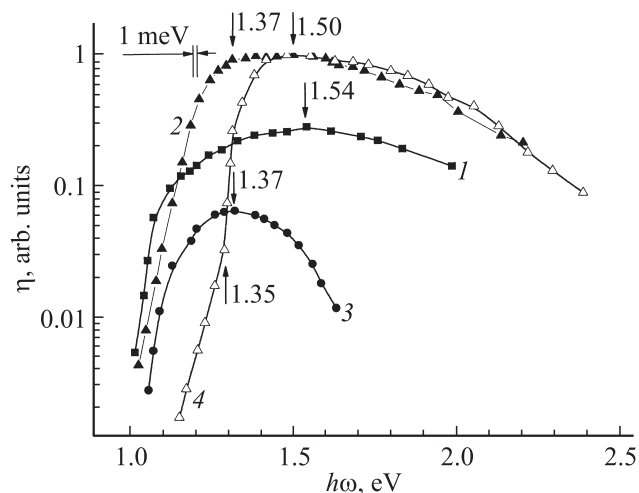
5. Полученные методом безвакуумной посадки на прямой контакт алмазоподобных полупроводников (на примере Si и GaAs) с изначально жидким, а затем твердым полимером гетеропереходы тонкая пленка ПСА(Mn,Co,Cu)/Si (GaAs) обнаружили фотовольтаический эффект. Главные закономерности фотовольтаического эффекта заключаются в следующем: а) знак



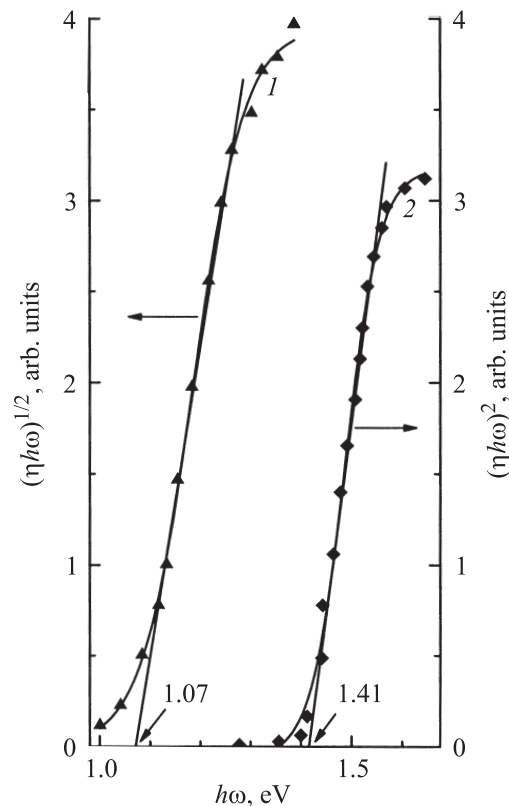
**Рис. 3.** *a* — конструкция гетероперехода ПСА/(алмазоподобный полупроводник). 1 — металлизированное стекло, 2 — диэлектрические прокладки, 3 — пленка ПСА, 4 — пластина полупроводника, 5 — электрические контакты. *b* — стационарная вольт-амперная характеристика гетероперехода ПСА(Mn)/*p*-Si при  $T = 300$  К. Пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения на пластине *p*-Si.

фотонапряжения в ГП нечувствителен к локализации светового зонда (диаметром  $\sim 0.2$  мм), интенсивности и энергии падающих фотонов во всей области фоточувствительности гетеропереходов; б) полупроводниковые пластины  $p$ -типа проводимости, образующие ГП, всегда заряжаются положительно, а  $n$ -типа — отрицательно, что согласуется с направлением выпрямления в этих гетеропереходах; в) фоточувствительность ГП преобладает при их освещении со стороны пленок полимера ПСА. Перечисленные закономерности позволяют предполагать, что фотовольтаический эффект в новых ГП определяется в основном только энергетическим барьером, возникающим на контакте полимер/полупроводник.

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  в неполяризованном излучении, полученные нормированием фототока короткого замыкания на число падающих фотонов, в условиях освещения созданных ГП со стороны полимерной пленки (рис. 3, а) приведены на рис. 4. Из него видно, что при попадании излучения со стороны пленок ПСА (Mn, Co, Cu) для ГП реализуется широкополосный фотовольтаический эффект. Положение длинноволновой границы  $\eta$  у этих ГП всецело определяется межзонным поглощением падающего излучения в Si и GaAs. Поэтому длинноволновый рост  $\eta$  в ГП на основе Si (рис. 4, кривые 1–3) возникает при энергии фотонов  $\hbar\omega > 1$  эВ, а начало роста  $\eta$  в ГП на основе GaAs смещается в коротковолновый диапазон спектра и начинается при  $\hbar\omega > 1.2$  эВ, что определяется различиями в ширине запрещенной зоны  $E_G$  и характере межзонных переходов в этих полупроводниках [6].



**Рис. 4.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетеропереходов при освещении неполяризованным излучением со стороны пленок ПСА: 1 — ПСА(Mn)/ $p$ -Si, 2 — ПСА(Co)/ $p$ -Si, 3 — ПСА(Cu)/ $p$ -Si, 4 — ПСА(Co)/ $p$ -GaAs. Для исключения наложения спектры  $\eta(\hbar\omega)$  параллельно смещены вдоль оси  $\eta$ . Энергетическое положение спектральных особенностей указано у стрелок.



**Рис. 5.** Спектральные зависимости: 1 —  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  для гетероперехода ПСА(Co)/ $p$ -Si, 2 —  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  для гетероперехода ПСА(Co)/ $p$ -GaAs в условиях их освещения со стороны пленки ПСА(Co) при  $T = 300$  K.

На рис. 5 приведены спектры фоточувствительности гетеропереходов из Si и GaAs в контакте с полимером одинаковой природы ПСА(Co). Видно, что длинноволновый край  $\eta$  ГП из Si спрямляется в координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ , тогда как в гетеропереходе на основе GaAs спрямление достигается в координатах  $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ . На основании теории фундаментального поглощения оптического излучения в полупроводниках [6] экстраполяция приведенных зависимостей (рис. 5)  $(\eta\hbar\omega)^{1/2}$  и  $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$  дает значения, соответствующие известной ширине запрещенной зоны и характеру межзонного поглощения Si- $E_G^{\text{ind}} \simeq 1.07$  эВ и GaAs- $E_G^{\text{d}} \simeq 1.41$  эВ, что согласуется с параметрами, которые получены для этих полупроводников другими методами [9].

Обращая снова к спектрам  $\eta$  (рис. 4), следует подчеркнуть то обстоятельство, что варьирование в гетеропереходе природы полимера (рис. 4, кривые 1–3) принципиально не отражается на энергетическом положении длинноволнового края  $\eta$ , поскольку он определяется только поглощением излучения в алмазоподобном полупроводнике. Следовательно, можно считать, что замена полупроводника Si  $\rightarrow$  GaAs в таких ГП позволяет контролировать энергетическое положение длинноволновой границы фоточувствительности новых ГП.

С дальнейшим ростом энергии фотонов  $\hbar\omega > E_G$  фоточувствительность созданных ГП, как видно из рис. 4 (кривые 1–4), продолжает увеличиваться и достигает максимума в глубине фундаментального поглощения полупроводников, образующих такие ГП. Этот факт позволяет считать, что интерфейсная рекомбинация фотогенерированных пар в созданных предложенным безвакуумным методом посадки на прямой контакт столь различных веществ не вызывает спада  $\eta$  вблизи  $\hbar\omega \simeq E_G$  полупроводников Si и GaAs и свидетельствует о высоком совершенстве гетерограницы в созданных ГП.

Только с ростом  $\hbar\omega \geq E_G^{\text{Si}}$  и  $E_G^{\text{GaAs}}$  (рис. 4, кривые 1–4) возникает коротковолновый спад  $\eta$ , что свидетельствует о влиянии процессов поглощения коротковолнового излучения в материалах входного окна ГП и усилении интерфейсной рекомбинации носителей заряда. В результате этих процессов происходит смещение энергетического положения абсолютного максимума фоточувствительности  $\hbar\omega^m$  (табл. 2 и рис. 4) и значения полной ширины спектра  $\eta(\hbar\omega)$  на полувысоте  $\delta$  (табл. 2). Было установлено, что максимальная величина  $\delta \simeq 0.8$  эВ достигнута в ГП ПСА(Mn)/p-Si (табл. 2), тогда как наблюдаемые различия в значениях  $\hbar\omega^m$  и  $\delta$  для ГП на основе Si и различных ПСА (табл. 2) позволяют заметить, что интерфейсная рекомбинация оказывается чувствительной к природе входящих в состав полимеров атомов металлов: Mn, Co и Cu (табл. 2).

Обнаруженная зависимость максимальной вольтовой фоточувствительности  $S_V^m$  (табл. 2) от природы входящего в состав ПСА атома металла (Mn, Co или Cu) позволяет высказать важное предположение об их очевидном вкладе в фоточувствительность новых ГП.

Таким образом, на основе контакта алмазоподобных полупроводников (на примере Si и GaAs) предложен и создан новый тип фоточувствительных гетеропереходов. Для алмазоподобных полупроводников предложена и разработана новая безвакуумная технология создания гетеропереходов. Впервые созданные гетеропереходы могут найти применение в оптоэлектронике при создании дешевых широкополосных фотопреобразователей.

## Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 8 (1998).
- [2] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Х. Шпунт. ЖТФ, **70**, 114 (2000).
- [3] Н.В. Блинова, Е.Л. Краснопева, Ю.А. Николаев, А.Ю. Осадчев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.В. Шаманин. ФТП, **37**, 53 (2003).
- [4] 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, Т.А. Юрре, В.В. Шаманин. ФТП, **38**, 1056 (2004).
- [5] Е.Л. Александрова, А.Г. Иванов, Н.М. Геллер, Л.Б. Надеждина, В.В. Шаманин. ФТП, **42**, 1367 (2008).
- [6] С. Зи. *Физика полупроводников приборов*: В 2-х кн. Пер. с англ. под ред. Р.А. Сурица (М.: Мир, 1984) [S.M. Sze. *Physics of Semiconductors Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981)].

- [7] E. Hernandez. Cryst. Res. Technol., **33**, 385 (1998).
- [8] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [9] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник*, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Беляков

## Heterojunction polydisalicylidene azomethynes/Si (GaAs): creation and properties

Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud'\*, Yu.V. Rud', E.I. Terukov, N.M. Heller<sup>+</sup>, A.G. Ivanov<sup>+</sup>, V.V. Shamanin<sup>+</sup>

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Science,  
194021 St. Petersburg, Russia

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

<sup>+</sup> Institute of Macromolecular Compounds,  
Russian Academy of Science,  
199004 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The athermal nonvacuum technique was developed and for the first time heterojunctions non-classical polyconjugated polysalicylideneazomethines/Si (GaAs) have been obtained. It was determined that maximum photosensitivity of the obtained structure was reached at their illumination from thin polymer films in a spectral range 1–3.5 eV. The conclusion was drawn about application perspectives of new heterojunctions as broad band photoconverters of optical radiation.