

06;07;11;12

## Фотоэлектронные свойства органических пленок на поверхности кремния

© С.А. Комолов, Н.Б. Герасимова, Ю.Г. Аляев, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов, Б.А. Логинов, Н.В. Потюпкин

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: sak@paloma.spbu.ru

(Поступило в Редакцию 3 августа 2005 г.)

Исследованы фотоэлектронные свойства сэндвичных структур, содержащих гетеропереходы органический полупроводник—кремний: PTCDA—Si; CuPc—Si; OPV—Si. Измерены вольт-амперные характеристики и спектральные зависимости фотопроводимости и фотопотенциала. Фоточувствительность обнаружена как в области поглощения кремния, так и органических пленок. Наибольшая величина фотопотенциала (до 0.25 V) зарегистрирована на гетеропереходе PTCDA—Si. На гетеропереходе OPV—Si обнаружен эффект изменения знака фотопотенциала при облучении в разных частях оптического диапазона.

PACS: 78.68.+m, 79.60.-i

### Введение

Слоистые структуры, приготовленные из органических молекул, нанесенных на кремниевую подложку, привлекают в последнее время большое внимание исследователей. Это связано с разнообразием интересных фотоэлектронных свойств, иногда выраженных более ярко, чем в традиционных полупроводниках, с многообразием органических соединений, а также с возможностью применения этих пленок в светоизлучающих и фотоэлектрических устройствах микроэлектроники [1,2]. Процессы взаимодействия на интерфейсе при термическом напылении органических пленок интенсивно исследуются методами электронной спектроскопии [3,4]. Показано, что для взаимодействия ароматических макромолекул с металлическими и полупроводниковыми подложками характерно образование донорно-акцепторных связей с переносом отрицательного заряда на поверхность неорганического материала [5].

Исследования фотоэлектрических свойств, таких как фотоэдс, фотопроводимости и их спектральных распределений, сэндвичных структур, содержащих гетеропереход между кремнием и рядом органических материалов (корбатин, политиофен, фталоцианин меди), показали их высокую фоточувствительность как при облучении в области поглощения кремния, так и в области поглощения органической пленки [6–8].

В настоящей работе представлены результаты систематических исследований фотоэлектронных свойств сэндвичных структур, содержащих гетеропереходы между поверхностью *n*-Si и органическими пленками: PTCDA (perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride), CuPc (copper-phthalocyanine) и OPV (oligo-phenylenevinylene). Наблюдаемые закономерности фотопроводимости, фотоэдс и их спектральные характеристики обсуждаются с учетом свойств потенциального барьера на интерфейсе органическая пленка—*n*-Si-подложка.

### Эксперимент

Исследуемые сэндвичные структуры были приготовлены на основе пленок PTCDA, CuPc и OPV (структурные формулы данных молекул представлены на рис. 1), осажденных в вакууме на поверхность кремния путем термического напыления. Пленки наносились на *n*-Si-подложку, предварительно обработанную травлением в HF (плавиковая кислота) и кипячением в смеси H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После такой процедуры на поверхности остается слой оксида кремния толщиной 1–2 nm.

Перед осаждением пленок кремний в вакууме подвергался прогреву на 970 K с целью удаления с поверхности адсорбированных газов. Параллельно с осаждением пленок на поверхность кремния они осаждались и на стеклянные подложки для последующих измерений оптического поглощения в диапазоне длин волн 350–900 nm (что соответствует энергиям квантов в диапазоне 3.0–1.2 eV). Полученные спектральные распределения оптического поглощения для исследуемых органических пленок PTCDA, CuPc и OPV представлены на рис. 2. Максимумы поглощения расположены в областях возбуждения межзонных переходов, ширина запрещенной зоны для этих материалов составляет: 2.2 (PTCDA), 1.8 (CuPc) и 2.8 eV (OPV). Элементный состав, геометрическая структура и толщина вакуумно-осажденных пленок контролировались с помощью методик оже-электронной спектроскопии, сканирующей микроскопии атомных сил (СММ-2000, Москва) и оптической интерференционной микроскопии. Соотношение интенсивностей атомных компонент в оже-спектрах соответствовало химическим формулам осажденных молекул: C<sub>24</sub>O<sub>6</sub>H<sub>8</sub> (PTCDA), CuN<sub>8</sub>C<sub>32</sub>H<sub>16</sub> (CuPc) и C<sub>26</sub>S<sub>2</sub>H<sub>28</sub> (OPV). Толщина сплошных пленок составляла 80–100 nm. Изображения фрагментов поверхности пленок, полученные в режиме микроскопии атомных сил (МАС), представлены на рис. 3, (a, b).

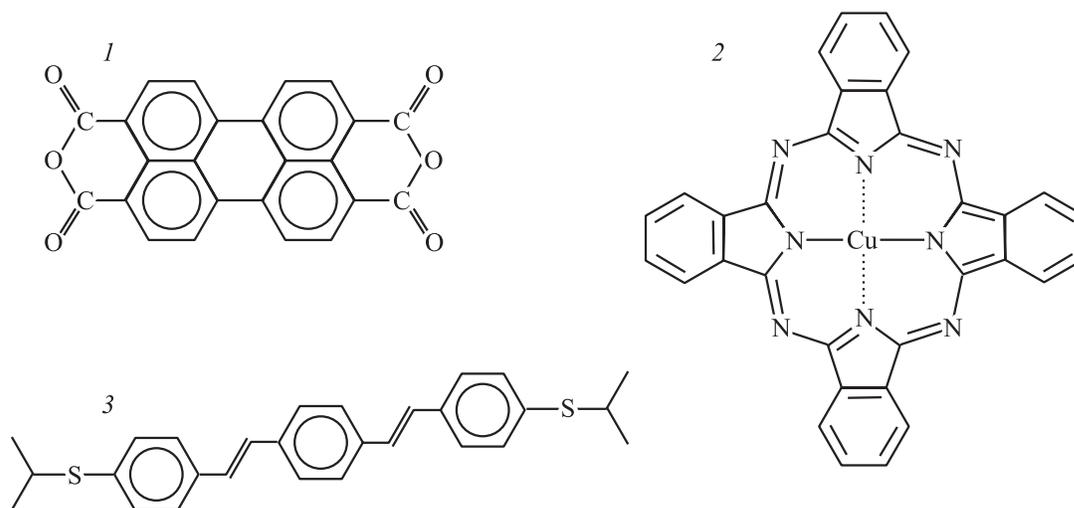


Рис. 1. Структурные формулы молекул: 1 — PTCDA, 2 — CuPc, 3 — OPV.

Пленки имеют зернистую структуру, размер зерен пленок PTCDA варьируется от 20 до 100 nm, градиент высот составляет 18 nm. На поверхности пленок CuPc размер зерен составляет от 30 до 140 nm с градиентом высот 14 nm. Полученные значения размеров зерен и шероховатостей поверхности соответствуют аналогичным данным приведенных для ряда органических пленок в работах [9,10]. Предполагается, что зерна образованы микрокристаллитами, и их размеры зависят от общей толщины пленки, температуры подложки, характера межмолекулярных взаимодействий и условий вакуумного осаждения (угол падения и интенсивность молекулярного пучка).

На поверхность органических пленок путем термического напыления наносился полупрозрачный золотой электрод, который имел площадь рабочей поверхности  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ . Уменьшение интенсивности падающего излучения в слое полупрозрачного золотого электрода было измерено (коэффициент пропускания составил  $\approx 0.6$ ) и принято во внимание при анализе фотовольтаических характеристик.

Исследования фотоэлектронных свойств приготовленных сэндвичных структур проводились на воздухе при комнатной температуре с помощью автоматизированной установки. Компьютерная программа позволяла управлять измерением ВАХ и измерять величины фотоэдс на образце.

В качестве источника света использовался проекционный аппарат с галогеновой лампой, свет которой пропускался через монохроматор УМ-2, предварительно калиброванной по ртутной лампе. Было измерено спектральное распределение интенсивности излучения с помощью калориметра ИМО-2Н. Полученная зависимость, учитывающая как спектральное распределение излучения, так и дисперсию монохроматора, использовалась при нормировке результатов фотоэлектронных измерений. В режиме измерения фотоэдс входное сопротивление

усилителя значительно превышало сопротивление образца, а при измерениях ВАХ сопротивление нагрузки подбиралось близким сопротивлению образца.

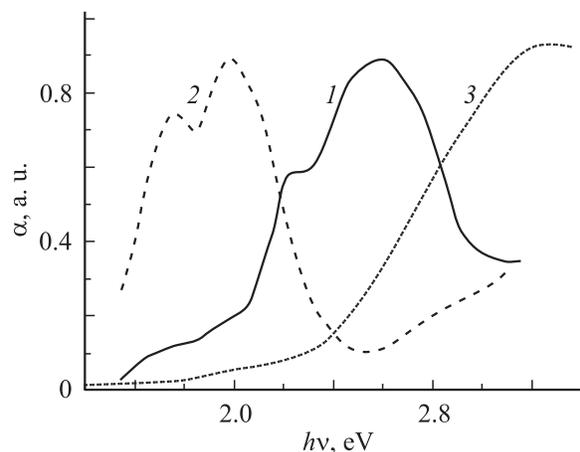


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) от величины возбуждающих квантов ( $h\nu$ ) для: PTCDA (1), CuPc (2), OPV (3).

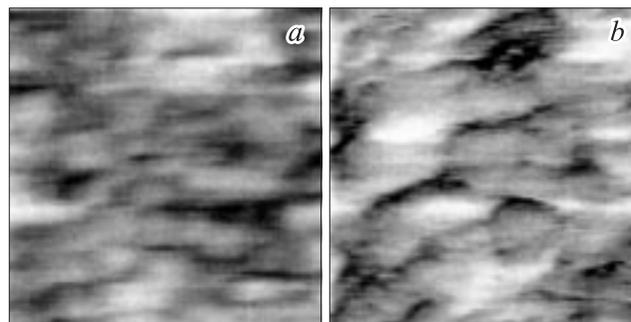


Рис. 3. МАС-изображения поверхности пленок: а — CuPc,  $500 \times 500$ ; б — PTCDA,  $250 \times 250$  nm.

## Результаты и обсуждение

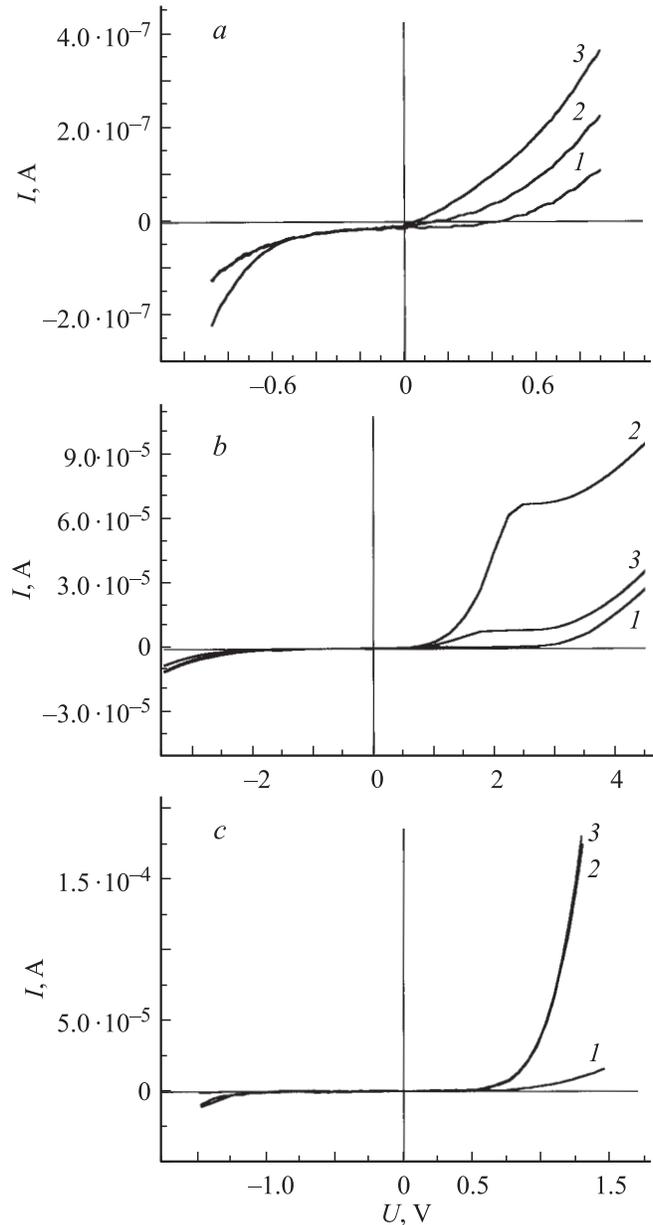
### Фотопроводимость

Приготовленные сэндвичные структуры обладают фоточувствительностью в оптическом диапазоне. При фиксированном потенциале (от 1 до 1.5 В) на внешнем золотом электроде были измерены зависимости тока ( $I_c$ ) от величины энергии возбуждающих световых квантов  $h\nu$ . Величина фототока имеет отчетливо выраженные максимумы, локализованные в диапазонах энергий квантов: 1.4–1.6 (для всех трех пленок); 2.0–2.6 (PTCDA); 1.8–1.9 и 2.2–2.6 (CuPc); 2.8–3.0 eV (OPV).

Максимумы фотопроводимости в энергетическом диапазоне 1.4–1.6 eV можно связать с поглощением света в кремниевой подложке и увеличением инжекции фотовозбужденных носителей через гетеропереход. Действительно, энергия световых квантов 1.5 eV соответствует возбуждению прямого межзонного перехода в кремнии, а органические пленки практически прозрачны для этих квантов. Аналогичный эффект для пленок корбатина и политиофена наблюдался нами ранее [11]. Остальные максимумы соответствуют фотогенерации носителей в органических пленках при возбуждении в них межзонных переходов. Количественно фотопроводимость можно характеризовать фоточувствительностью  $\Phi = (I_c - I_T)/I_T$ , где  $I_T$  и  $I_c$  — величины тока в темноте и при освещении. В максимумах фотопроводимости для исследованных сэндвичных структур получены следующие значения фоточувствительности:  $\Phi = 14$  (PTCDA), 40 (CuPc) и 12 (OPV) при интенсивности света  $\cong 0.5 \cdot 10^{14}$  quantum/cm<sup>2</sup>.

### Вольт-амперные характеристики

Освещение образцов сопровождалось также изменением их ВАХ. На рис. 4 представлены характеристики, измеренные в темноте (кривая 1), показано их изменение при освещении квантами света, соответствующими максимумам фотопроводимости (в области поглощения кремния — кривая 2, в области поглощения пленок — 3). Следует отметить, что приведенные ВАХ диодного типа, причем положительный потенциал на внешнем Au-электроде соответствует прямому направлению. Асимметрия ВАХ существенно возрастает при освещении. В случае PTCDA-пленки наибольший ток достигается при освещении в диапазоне поглощения пленки (кривая 3, рис. 4, а), а при поглощении в кремнии (кривая 2, рис. 4, а) эффект примерно в два раза слабее. Для CuPc-пленки, наоборот, наибольшая фотопроводимость наблюдается при возбуждении носителей в кремнии (кривая 2, рис. 4, б), а возбуждение носителей в пленке сопровождается значительно меньшим увеличением тока через гетеропереход (кривая 3, рис. 4, б). В случае OPV-пленки наблюдается практически одинаковое увеличение проводимости как при возбуждении носителей тока в кремнии, так и при возбуждении носителей в пленке (кривые 2 и 3, рис. 4, с). Наблюдаемое увеличение проводимости связано с увеличением инжек-



**Рис. 4.** Вольт-амперные характеристики для: PTCDA (а), CuPc (б), OPV (с), измеренные в темноте (кривая 1);  $h\nu = 1.42$  eV (2), 2.0–2.8 eV (3).

ции фотовозбужденных носителей через гетеропереход. При положительном знаке приложенного напряжения к внешнему Au-электроду будет происходить инжекция фотовозбужденных электронов из кремниевой подложки и фотовозбужденных дырок из органической пленки. Преобладающая инжекция электронов из кремниевой подложки (CuPc–Si) или дырок из органической пленки (PTCDA–Si) зависит от величины и формы потенциального барьера на гетеропереходе между органическим и неорганическим полупроводниками, который, в свою очередь, определяется характером химических воздействий на интерфейсах.

## Фотоэдс

Наряду с фотопроводимостью на исследуемых сэндвичных структурах было зафиксировано появление фотоэдс. Образцы, содержащие пленки PTCDA и CuPc, характеризовались положительным знаком фотоэдс, (+) на Au-электроде, а на образце, содержащем пленку OPV, знак фотоэдс изменялся в зависимости от энергии возбуждающих квантов: (+) — при  $h\nu > 2.7$ , (–) — при  $1.2 < h\nu < 2.7$  eV. При интенсивности светового потока ( $10^{13}$  quantum  $\cdot$  cm $^{-2}$   $\cdot$  s $^{-1}$ ) наибольшее значение фотоэдс наблюдалось в структуре PTCDA–Si (0.25 V), а в структурах CuPc–Si и OPV–Si составляла 5 и 3 mV соответственно. Экспериментально измеренные распределения фотоэдс в зависимости от энергии возбуждающих квантов показаны на рис. 5, для сэндвичных структур на основе PTCDA, CuPc и OPV. В случае гетероперехода PTCDA–Si (кривая 1) небольшой максимум наблюдается в области поглощения Si (1.4–1.6 eV) и второй максимум расположен в энергетическом диапазоне 2.3–2.7 eV. Следует обратить внимание, что максимумы в поглощении CuPc (кривая 2) соответствуют минимумам фотоэдс (локализованы при энергиях 1.7 и 2.0 eV). Такое спектральное распределение фотоэдс свидетельствует о том, что поглощение света в пленке ослабляет световой поток и уменьшает в этом энергетическом диапазоне фотовозбуждение в кремниевой подложке. Максимум фотоэдс при 2.6 eV соответствует полосе прозрачности в пленке CuPc. Аналогичный эффект отмечался в работе [12]. Слабое влияние фотовозбужденных носителей в пленке CuPc на электронно-энергетические характеристики гетероперехода проявляется также и в ВАХ (кривая 3, рис. 5), в то время как максимальные эффекты фотопроводимости и фотоэдс наблюдаются при фотовозбуждении кремниевой подложки. Природа фотоэдс на гетеропереходах PTCDA–Si и CuPc может быть рассмотрена с позиций модели, обсуждаемой в работе [11]. Донорно-акцепторное взаимодействие органических молекул с поверхностью *n*-Si сопровождается

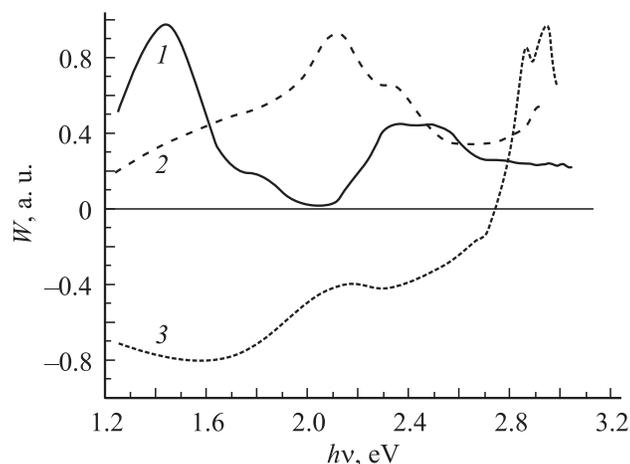


Рис. 5. Фотоэдс ( $W$ ) для: PTCDA (кривая 1), CuPc (2), OPV (3).

переносом заряда  $p$ -электронов на поверхность кремния и приповерхностным изгибом зон. Фотовозбуждение носителей в области обеднения кремния приводит к уменьшению изгиба зон, что регистрируется как фотоэдс, возникающая на гетеропереходе. С другой стороны, фотодырки, возбуждаемые в органической пленке, подойдя к гетеропереходу, могут частично нейтрализовать отрицательный заряд на поверхности, что также приведет к изменению потенциального барьера на гетеропереходе. Для гетероперехода OPV–Si, вероятно, реализуется более сложная модель потенциального барьера, которая должна объяснить изменение знака фотоэдс при переходе от области поглощения кремния к области поглощения органической пленки.

Были выполнены также исследования релаксационных характеристик фотоэдс как в области поглощения кремния, так и в областях поглощения органических пленок. Характерные времена при возбуждении кремниевой подложки составляли: 0.2 (PTCDA–Si), 0.6 (CuPc–Si) и 0.2 s (OPV–Si). При переходе к области поглощения пленок наблюдалось увеличение времени релаксации до следующих значений: 0.3 (PTCDA–Si), 4.0 (CuPc–Si) и 3.0 s (OPV–Si). Наблюдаемые времена релаксации свидетельствуют о существовании в гетеропереходах медленных центров захвата носителей и о малой подвижности носителей заряда, возбуждаемых в органических пленках.

## Заключение

Фотопроводимость и фотоэдс исследованы в сэндвичных структурах, содержащих одну из органических пленок: PTCDA, CuPc и OPV, осажденных в вакууме на *n*-Si подложку с последующим напылением внешнего полупрозрачного Au-электрода. Измерены ВАХ и спектральные распределения фотопроводимости и фотоэдс, возникающих на гетеропереходах кремний–органическая пленка. Показано, что эффекты фотопроводимости и фотоэдс проявляются как при поглощении световых квантов в области фундаментального поглощения кремниевой подложки, так и в областях поглощения органических пленок. Они связаны со структурой потенциальных барьеров в гетеропереходах кремний–органический материал, с характером химических взаимодействий на интерфейсе и со спецификой динамики фотовозбужденных носителей в области гетероперехода как со стороны кремниевой подложки, так и органической пленки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-33237).

## Список литературы

- [1] Fahlman M., Salaneck W.R. // Surf. Sci. 2002. Vol. 500. P. 904–922.
- [2] Petritsch K., Dittmer I.J., Marseglia E.A. et al. // Solar Energy Materials & Solar Cels. 2000. Vol. 61. P. 63–72.

- [3] *Seki K., Hayashi N., Oji H. et al. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 393. P. 298–307.*
- [4] *Komolov A.S., Moller P.J. // Colloids and Surfaces. A. 2004. Vol. 239. P. 49–54.*
- [5] *Komolov A.S., Moller P.J. // Surf. Sci. 2003. Vol. 532–535. P. 1004–1010.*
- [6] *Shaumburg K., Larsen N.B., Komolov A.S. et al. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 299. P. 161–164.*
- [7] *Komolov A.S., Schaumburg K. // Synthetic Metals. 2000. Vol. 113. P. 217–300.*
- [8] *Комолов А.С. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 379–385.*
- [9] *Heutz S., Ferguson A.J., Rumbles G., Jones T.S. // Organic Electr. 2002. Vol. 3. P. 119–127.*
- [10] *Jungyoon E., Kim S., Lim E. et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 205. P. 274–279.*
- [11] *Komolov A.S., Shaumburg K., Monakhov V. // Synthetic Metals. 1999. Vol. 105. P. 29–33.*
- [12] *Никитин С.Е., Николаев Ю.Ф., Рудь В.Ю. и др. // Тр. IV МНКТ „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. СПб, 2004. С. 202–203.*