

06.1;07;12

## **Тонкопленочные фоточувствительные структуры на основе гетероконтакта полигомосопряженного кремнийорганического полимера и фталоцианина меди**

© С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь,  
Е.И. Теруков, В.В. Шаманин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru  
С.-Петербургский государственный политехнический университет  
Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

*Поступило в Редакцию 24 августа 2004 г.*

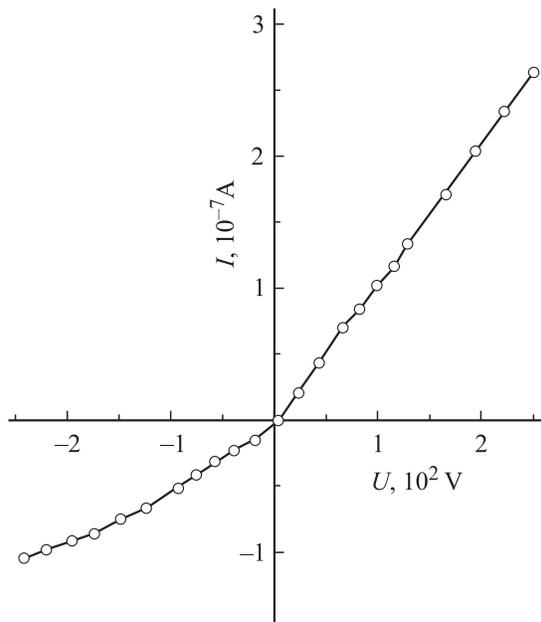
На основе гетероконтакта тонких пленок полигомосопряженного кремнийорганического полимера P(Si) и фталоцианина меди CuPc получены выпрямляющие фоточувствительные структуры ПТО/P(Si)/CuPc. Установлено, что максимальная вольтовая фоточувствительность структур достигает  $\sim 1 \text{ V/W}$  при  $T = 300 \text{ K}$  и реализуется при их освещении со стороны пленки полигомосопряженного кремнийорганического полимера. В этой же геометрии освещения проявляется и тонкая структура спектров фоточувствительности тонкопленочных фотопреобразователей на органических полупроводниках. Показана возможность применения полученных структур в качестве селективных фотосенсоров оптических излучений.

Наблюдение фотовольтаического эффекта в гетероконтактах алмазоподобных кристаллических полупроводников с веществами органической природы естественного и синтетического происхождения привело к формированию новых тенденций в развитии молекулярной фотоэлектроники [1–3]. Недавно были установлены возможности создания фоточувствительных структур, построенных на прямом контакте полигомосопряженных элементоорганических полимеров P и фталоцианинов металлов MePc с кристаллическим кремнием [4,5]. В настоящем сообщении изложены результаты исследований фотоэлектрических

свойств первых гетероконтактов между тонкими пленками полигетеросоединенных полимеров кремния P(Si) и фталоцианина меди CuPc.

**1. Создание структур.** При изготовлении структур в качестве жесткого носителя для нанесения пленок органических веществ P(Si) и CuPc использовались покрытые прозрачной тонкой ( $d = 0.3 \mu\text{m}$ ) пленкой оксида индия и олова ИТО пластины из стекла размером  $20 \times 20 \times 0.3 \text{ mm}$ . Пленки гомосоединенного кремнийсодержащего полимера P(Si) с толщинами  $\sim 0.05 \text{ mm}$  осаждались в обычных условиях на поверхность ИТО поливочным методом [4] и при освещении интегральным светом лампы накаливания были однородно окрашены в светло-желтый цвет. Поверхность полученных пленок была зеркально-гладкой и сохраняла достаточно хорошую адгезию по отношению к пленке ИТО. После завершения процесса сушки на поверхность пленки P(Si) методом вакуумной ( $\sim 10^{-4} \text{ mm Hg}$ ) термической сублимации при температуре около  $50^\circ\text{C}$  наносилась пленка фталоцианина меди CuPc толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Эти пленки имели зеркальную наружную поверхность и однородную темно-синюю окраску. Выбранный режим сублимации обеспечил достаточно хорошую стабильную адгезию CuPc с поверхностью пленок P(Si). В результате применения указанной технологической последовательности операций были получены первые структуры типа стекло/ИТО/P(Si)/CuPc/Al, которые можно было освещать как со стороны пленки P(Si), так и со стороны пленки фталоцианина меди. Площадь гетероконтактов P(Si)/CuPc достигала  $\sim 1 \text{ cm}^2$ . В качестве омического контакта к пленке P(Si) применялись пленки ИТО, а к пленке CuPc — напыленные пленки Al с толщинами около  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ .

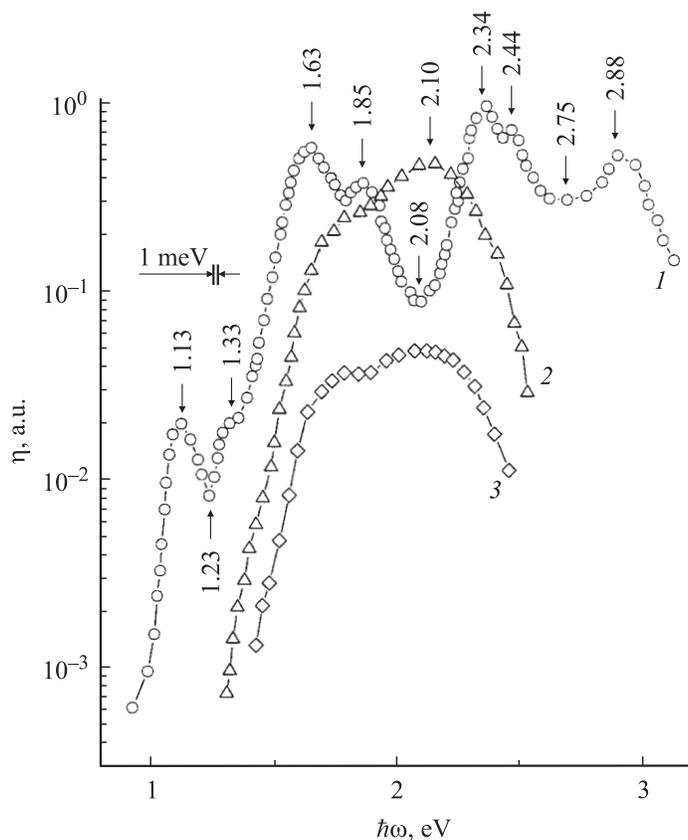
**2. Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) тонкопленочных структур ИТО/P(Si)/CuPc/Al обнаружили свойственное для них выпрямление. Пропускное направление во всех полученных структурах соответствовало отрицательной полярности приложенного напряжения смещения на пленке ИТО. Типичная стационарная ВАХ для одной из полученных структур представлена на рис. 1. Коэффициент выпрямления в полученных структурах, оцененный как отношение тока в пропускном направлении к току в запиорном направлении при фиксированном напряжении смещения в исследованном диапазоне, оказывается, как правило, низким ( $K = 2 \div 2.5$ ). Оценка остаточного сопротивления исследованных структур дает значения  $R \sim 10^{11} \Omega$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Это



**Рис. 1.** Стационарная вольт-амперная характеристика структуры ИТО/P(Si)/CuPc при  $T = 300 \text{ К}$ . Пропускное направление реализуется при отрицательной полярности внешнего напряжения на пленке ИТО.

обстоятельство указывает на необходимость решения проблемы легирования тонких пленок органической природы, а также оптимизации технологических процессов их создания и самой конструкции таких структур.

Освещение полученных тонкопленочных структур как со стороны CuPc, так и со стороны P(Si) сопровождается возникновением фотонапряжения, которое преобладает в условиях попадания излучения со стороны ИТО. Знак фотонапряжения оказывается нечувствительным к месту попадания излучения на поверхность исследованных структур, энергии падающих фотонов и интенсивности излучения. Положительная полярность фотонапряжения в этих структурах отвечает CuPc. Максимальная вольтовая фоточувствительность полученных структур достигает  $\sim 1 \text{ В/В}$  при  $T = 300 \text{ К}$  и освещении со стороны пленки ИТО.



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур ИТО/P(Si)/CuPc (1,2) и ZnO/CuPc/Si (3) при  $T = 300$  К. Геометрия освещения: 1 и 3 — со стороны пленок окислов ИТО (1) и ZnO (3), 2 — со стороны пленки ИТО. Стрелками у кривых указано энергетическое положение спектральных особенностей. Спектры 1 и 2 приведены к абсолютному максимуму кривой 1, а спектр 3 смещен вдоль оси ординат для исключения наложения спектров.

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  для одной из полученных структур ИТО/P(Si)/CuPc при двух геометриях ее освещения приведены на рис. 2. Независимость знака фотовольтаического эффек-

та от энергии фотонов и геометрии освещения (рис. 2, кривые 1 и 2) позволяют считать, что фотогенерированные носители заряда разделяются единственным электрическим полем, возникающим на контакте между P(Si) и CuPc. Спектры  $\eta(\hbar\omega)$  демонстрируют явную зависимость процессов фоточувствительности от геометрии освещения структуры. Так при освещении этих структур со стороны пленки P(Si) фоточувствительность обнаруживает тонкую структуру в виде 7 максимумов и наблюдается в диапазоне от 1 до 3 eV (рис. 2, кривая 1). В случае освещения таких структур со стороны их другой компоненты — CuPc, максимальная фоточувствительность понижается по величине и вместо тонкой структуры спектр  $\eta(\hbar\omega)$  приобретает вид широкой полосы с максимумом вблизи  $\hbar\omega = 2.1$  eV и существенно более низким значением полной ширины спектра на его полувысоте  $\delta = 0.6$  eV. Видно, что энергетическое положение длинноволнового края фоточувствительности полученных структур при  $\hbar\omega > 1.3$  eV оказалось практически нечувствительным к геометрии их освещения. Это позволяет считать процесс фотоактивного поглощения в спектральной области до  $\hbar\omega \leq 1.8$  eV объемным. Наблюдение в спектрах  $\eta(\hbar\omega)$  тонкой структуры при энергиях  $\hbar\omega_1 = 1.63$  eV и  $\hbar\omega_2 = 1.85$  eV только при освещении со стороны пленки P(Si) (рис. 2, кривые 1 и 2) позволяет связать ее с особенностями энергетического спектра вещества пленки P(Si). С другой стороны, наличие максимума фоточувствительности вблизи  $\hbar\omega = 2.1$  eV при освещении структур со стороны P(Si) позволяет связать эти особенности с фотоактивным поглощением в пленке CuPc. В таком случае спад фоточувствительности структуры с ростом энергии фотонов  $\hbar\omega > 2.1$  eV следует связывать с ростом поглощения излучения в пленке CuPc, что и приводит к резкому снижению значения  $\eta$  (рис. 2, кривая 2). Переход к освещению структур со стороны пленки P(Si), напротив, приводит к коротковолновому росту фоточувствительности и достижению абсолютного максимума  $\eta$  при  $\hbar\omega^m = 2.34$  eV. Это обстоятельство дает основания связывать коротковолновую фоточувствительность в области  $\hbar\omega \cong 2.1$  eV при освещении структур со стороны P(Si) с особенностями его электронного спектра. В таком случае есть основания считать, что в структурах ИТО/P(Si)/CuPc пленка гомосопряженного полимера играет роль широкозонной компоненты.

Длинноволновые максимумы фоточувствительности вблизи энергий фотонов 1.13 и 1.33 eV, которые разрешаются только при освещении структур со стороны пленки P(Si) (рис. 2, кривая 1), по-видимому,

также могут быть обусловлены фотоактивным поглощением в этой пленке.

Следует также подчеркнуть, что спектр fotocувствительности тонкопленочной структуры ПТО/P(Si)/CuPc при освещении со стороны ее узкозонной компоненты CuPc (рис. 2, кривая 2) оказался близким к характерному для структуры ZnO/CuPc/Si при ее освещении со стороны слоя ZnO (рис. 2, кривая 3). Это обстоятельство подтверждает справедливость нашего предположения о том, что fotocувствительность структур ПТО/P(Si)/CuPc при освещении со стороны пленки CuPc обусловлена в основном фотоактивным поглощением в пленке фталоцианина меди.

Таким образом, главной закономерностью спектров fotocувствительности структур, построенных на гетероконтакте двух органических полупроводников (на примере P(Si) и CuPc), как установлено в данной работе, следует считать наличие ряда максимумов fotocувствительности, что согласуется с предположением о дискретном характере спектров их поглощения [6,7]. Практическим следствием этого вывода может стать использование органических полупроводников для создания „слепых“ к фоновому излучению селективных фотосенсоров.

## Список литературы

- [1] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Шунт В.Х. // ФТП. 1995. Т. 38. С. 1178.
- [2] Rinaldi R., Brauca E., Cingolani R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 3541–3543.
- [3] Pentans P., Ushida S., Forrest S.R. // Nature. 2003. V. 425. P. 158–161.
- [4] Блинова Н.В., Краснопеева Е.Л., Николаев Ю.А. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. С. 53–56.
- [5] Ильчук Г.А., Климова Н.В., Коньков О.И. и др. // ФТП. 2004. Т. 38. С. 1056–1060.
- [6] Пуццейко Е.К. // ДАН. 1948. Т. 39. С. 471.
- [7] Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1985.