

06;11

## Создание и свойства структур $n\text{-ZnO} : \text{Al}/\text{CoPc}/p\text{-Si}$

© 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 РАН, С.-Петербург  
Национальный университет „Львовська политехника“,  
Львов, 79013, Украина  
С.-Петербургский государственный политехнический университет

Поступило в Редакцию 1 июня 2004 г.

Методами вакуумной сублимации фталоцианина кобальта и магнетронного распыления мишени  $\text{ZnO} : \text{Al}$  получены первые фоточувствительные структуры  $n\text{-ZnO} : \text{Al}/\text{CoPc}/p\text{-Si}$ . Максимальная фоточувствительность реализуется при освещении структур со стороны  $\text{ZnO}$  и составляет  $\cong 400 \text{ V/W}$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Обсуждаются механизмы токопереноса и особенности спектров фоточувствительности. Сделан вывод о возможностях применения новых структур в качестве многополосных фотопреобразователей естественного излучения широкого спектрального диапазона.

Вовлечение новых полупроводников органической и неорганической природы для создания структур нового поколения принадлежит одному из важных направлений современной электроники [1–3]. Недавно была продемонстрирована возможность получения фоточувствительных структур, основанных на контакте органического полупроводника с кристаллическим кремнием [4]. В качестве органического вещества в этих структурах использовался фталоцианин меди  $\text{CuPc}$ , который принадлежит обширному классу органических полупроводников. Молекулы фталоцианинов различных металлов центрально-симметричны и обладают плоским строением [5,6]. Все межатомные связи в большом кольце фталоцианинов имеют одинаковую длину ( $1.34 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ), и по этой причине такая молекула представляет собой резонансный гибрид, что подтверждено наличием диамагнитной анизотропии и дискретным спектром оптического поглощения [5]. Данная работа является развитием [4] и посвящена исследованиям фотоэлектрических свойств первых структур на основе фталоцианина кобальта  $\text{CoPc}$ . Можно ожидать, что

изменение природы металла, входящего в состав фталоцианина, может привести к обнаружению эффективных путей управления параметрами нового класса фоточувствительных структур.

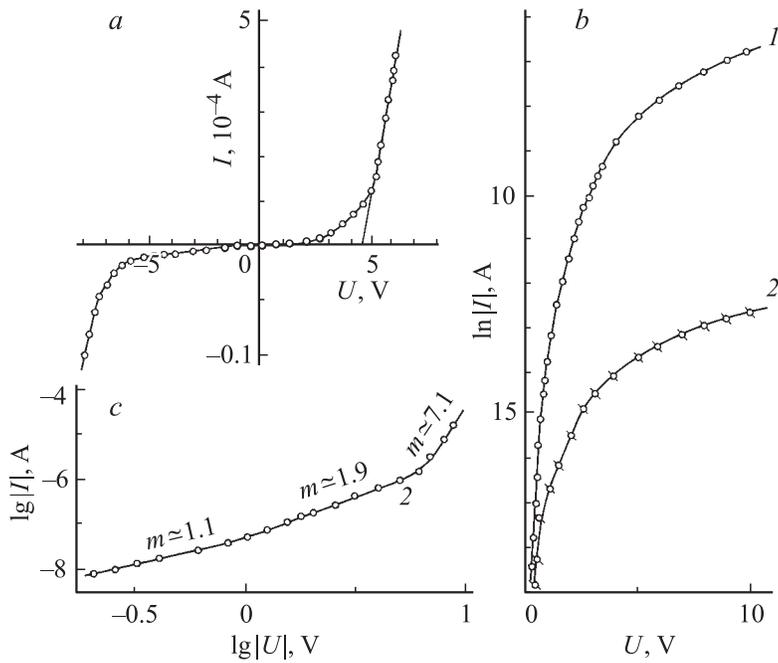
1. Для получения фоточувствительных структур в качестве подложек применялись пластины  $p\text{-Si}$  (КДБ-0.03) с химически полированной плоскостью (111). Тонкие слои ( $d \cong 1 \mu\text{m}$ ) фталоцианина кобальта  $\text{CoPc}$  наносились на плоскость (111)  $p\text{-Si}$  методом термической вакуумной сублимации порошка заранее синтезированного органического полупроводника  $\text{CoPc}$ . Выращенные на плоскости (111)  $p\text{-Si}$  пленки  $\text{CoPc}$  имели зеркальную поверхность и обладали высокой адгезией по отношению к поверхности кристаллического кремния. Затем на поверхность пленок  $\text{CoPc}$  методом магнетронного распыления прессованной мишени  $\text{ZnO}$  с добавкой  $\sim 2.5 \text{ wt.}\% \text{ Al}$  в среде аргона осаждались сильнолегированные пленки  $n\text{-ZnO:Al}$  с концентрацией свободных электронов  $\cong 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Процесс осаждения пленок  $n\text{-ZnO:Al}$  длительностью до 4 h обычно проводился при давлении аргона  $\cong 0.5 \text{ Pa}$  и температуре не более  $50^\circ\text{C}$ .

2. Результаты измерений стационарных вольт-амперных характеристик первых структур  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  показали, что для них характерен четкий эффект выпрямления. На рис. 1, *a-c* приведены типичные вольт-амперные характеристики одной из полученных структур. Пропускное направление в них реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на пленке  $n\text{-ZnO:Al}$ . В лучших из полученных нами структур темновой ток в пропускном направлении превышает обратный в  $\sim 8 \cdot 10^3$  раз при  $T = 300 \text{ K}$ .

Начальный участок прямых ветвей вольт-амперных характеристик полученных структур  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  при напряжении  $U \leq 0.8 \text{ V}$  подчиняется известному для диодных структур на неорганических полупроводниках уравнению [7]

$$I = I_0[\exp(eU/nkT) - 1], \quad (1)$$

где ток насыщения  $I_0 \cong 10^{-9} \text{ A}$  при  $T = 300 \text{ K}$ , а диодный коэффициент  $n \cong 6.5 \cdot 7.1$ . Это значение позволяет высказать предположение о том, что в полученных структурах токоперенос в прямом направлении определяется туннельно-рекомбинационным механизмом, как и в случае аналогичных структур на основе  $\text{CuPc}$  [4].



**Рис. 1.** Стационарная вольт-амперная характеристика структуры  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  при  $T = 300\text{ K}$ . *a* — обычный; *b* — полулогарифмический; *c* — двойной логарифмический масштабы. 1 — прямая ветвь, 2 — обратная.

Из рис. 1, *a* видно, что для  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  прямой ток при  $U > 5\text{ V}$  линейно зависим от напряжения

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (5)$$

где напряжение отсечки  $U_0 \cong 4.5\text{ V}$ , а остаточное сопротивление  $R_0 \cong 2 \cdot 10^4\ \Omega$  при  $T = 300\text{ K}$ .

Обратный ток в исследованных структурах обычно подчиняется степенной зависимости  $I \sim U^m$ , где показатель степени  $m$  возрастает с ростом напряжения (рис. 1, *a* и *c*). В диапазоне обратных напряжений до  $1\text{ V}$  показатель степени оказался близким к единице,

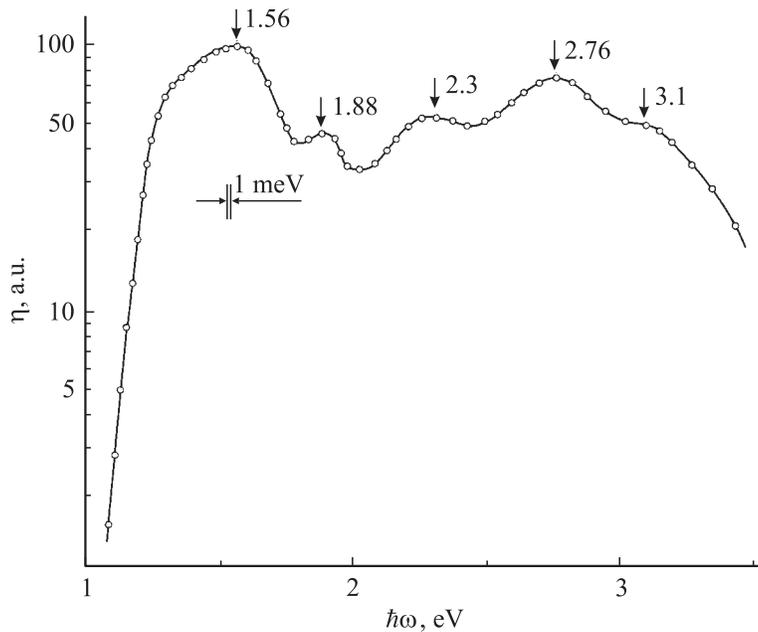
что соответствует туннелированию носителей заряда или же присущее току, ограниченному пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [8]. В диапазоне  $U \cong 1-6\text{ V}$  показатель степени увеличивается до  $m \cong 2$ , что может свидетельствовать о проявлении токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме подвижности [8]. Резкое увеличение обратного тока при обратных смещениях  $U > 7\text{ V}$  и рост показателя до значений  $m \cong 7$  (рис. 1, *a, c*) свидетельствуют о наступлении „мягкого“ пробоя.

3. При освещении структур  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  наблюдается фотовольтаический эффект, знак которого отвечает минусу на фронтальной пленке  $n\text{-ZnO:Al}$  во всех полученных структурах. Фотовольтаический эффект всегда доминирует при освещении структур со стороны пленки  $n\text{-ZnO:Al}$  и его знак сохраняется неизменным при изменениях локализации светового зонда (диаметр  $\approx 0.5\text{ mm}$ ) на поверхности структуры, энергии падающих фотонов и интенсивности излучения. Следует также указать на соответствие знака фотонапряжения направлению выпрямления в этих же структурах. Максимальная вольтовая фоточувствительность для лучших структур достигает  $\approx 400\text{ V/W}$  при их освещении со стороны пленки  $\text{ZnO}$ .

На рис. 2 приведена типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  структуры  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  при освещении неполяризованным излучением со стороны ее широкозонной компоненты  $n\text{-ZnO:Al}$ . Видно, что, как и в случае структур  $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$  [4], для структур на основе фталоцианина кобальта также имеет место высокая фоточувствительность в широкой области энергий падающих фотонов, ограниченной ширинами запрещенных зон узкозонной и широкозонной компонент. Действительно, длинноволновый рост фоточувствительности в структурах  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  наступает при  $\hbar\omega > 1\text{ eV}$ , что согласуется с началом межзонных оптических переходов в подложке  $p\text{-Si}$  этих структур. К тому же длинноволновый край спектров  $\eta(\hbar\omega)$  хорошо описывается характерным для непрямых межзонных переходов законом [7]

$$\eta = \frac{A}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_G^{in})^2, \quad (3)$$

где  $A$  — константа,  $E_G^{in}$  — ширина запрещенной зоны полупроводника, а экстраполяция вида  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$  соответствует  $E_G^{in}$  для кристал-



**Рис. 2.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  при  $T = 300\text{ K}$  в неполяризованном излучении. Освещение со стороны пленки  $n\text{-ZnO:Al}$ . Стрелками указано энергетическое положение максимумов в спектральной зависимости  $\eta(\hbar\omega)$  при  $T = 300\text{ K}$ .

лического кремния [9]. Следовательно, энергетическое положение и характер полученной спектральной зависимости  $\eta(\hbar\omega)$  на длинноволновом крае служат основанием для того, чтобы связать этот край с фотоактивным поглощением в подложке из кристаллического кремния.

Начало коротковолнового спада fotocувствительности в полученных структурах при  $\hbar\omega \geq 3.1\text{ eV}$  (рис. 2) удовлетворительно согласуется с шириной запрещенной зоны  $\text{ZnO}$  [9]. Поэтому коротковолновая граница fotocувствительности может быть объяснена началом прямых межзонных переходов в пленках  $\text{ZnO}$ , в результате чего по мере увеличения коэффициента оптического поглощения происходит снижение

глубины поглощения излучения в пленке ZnO и соответствующее ему удаление слоя фотогенерированных носителей заряда от активной области полученных структур.

Следовательно, в исследованной структуре  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  максимальная фоточувствительность появляется в диапазоне между ширинами запрещенных зон образующих ее полупроводников (Si и ZnO). В этом плане полученные структуры  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  оказываются сходными с известными гетеропереходами, включающими в себя неорганические алмазоподобные полупроводники [7,10]. Однако в отличие от них для полученных структур оказывается характерным проявление в диапазоне между ширинами запрещенных зон Si и ZnO ряда хорошо воспроизводимых по своему энергетическому положению максимумов фоточувствительности:  $\hbar\omega_1^m \cong 1.56 \text{ eV}$ ,  $\hbar\omega_2^m \cong 1.88 \text{ eV}$ ,  $\hbar\omega_3^m \cong 2.3 \text{ eV}$ ,  $\hbar\omega_4^m \cong 2.76 \text{ eV}$ . Можно полагать, что эти максимумы связаны с дискретным характером спектров оптического поглощения фталоцианинов, который обусловлен их структурными особенностями и определяется природой атома металла [5]. С этим, по-видимому, можно связывать наблюдаемые различия в спектрах фоточувствительности структур  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  и  $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$  [4] в диапазоне между ширинами запрещенных зон Si и ZnO. Действительно, сравниваемые структуры различаются только природой атома металла, входящего в состав молекулы органического полупроводника. Следовательно, как и в случае гетеропереходов на алмазоподобных полупроводниках [1,10], изменение природы атома металла в созданных структурах может использоваться для управления спектральными особенностями  $\eta(\hbar\omega)$  в области между ширинами запрещенных зон их полупроводниковых компонент. Такой подход, в принципе, может обеспечить создание многополосных фотопреобразователей оптического излучения.

Таким образом, впервые получены фоточувствительные структуры, включающие в себя гетероконтакты тонкого слоя органического полупроводника фталоцианина кобальта с алмазоподобными полупроводниками Si и ZnO. Исследованы выпрямление и фотовольтаический эффект в структурах ZnO/CoPc/Si. Сделан вывод о перспективах практического применения полученных структур в полупроводниковой электронике.

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

## Список литературы

- [1] Алфёров Ж.И. // ФТП. 1988. Т. 32. В. 1. С. 3–25.
- [2] Penmans P., Forrest S.P. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. N 7. P. 126–129.
- [3] Penmans P., Uchida S., Forrest S.R. // Nature. 2003. V. 425. N 4. P. 158–160.
- [4] Ильчук Г.А., Климова Н.В., Коныков О.И., Никитин С.Е., Николаев Ю.А., Рудая Л.И., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Е.И. Теруков, Шаманин В.В., Юрре Т.А. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 9. С. 1056–1060.
- [5] Вартамян А.Т. // ЖФХ. 1948. Т. 22. В. 7. С. 769–782.
- [6] Eley D.D. // Nature. 1948. V. 162. N 15. P. 819–820.
- [7] Sze S.M. Physics of Semiconductors Devices. N.Y.: Willey-Intersci., 1981. 456 p.
- [8] Ламперт Г., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 337 с.
- [9] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой. М.: Наука, 1979. 349 с.
- [10] Шарма Б.Л., Пурухит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. радио, 1979. 237 с.