

Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения слоев полимеров  $P\langle Ge \rangle$  (кривые 1 и 1') и  $P\langle Si \rangle$  (кривые 2 и 2') при  $T = 300$  К.

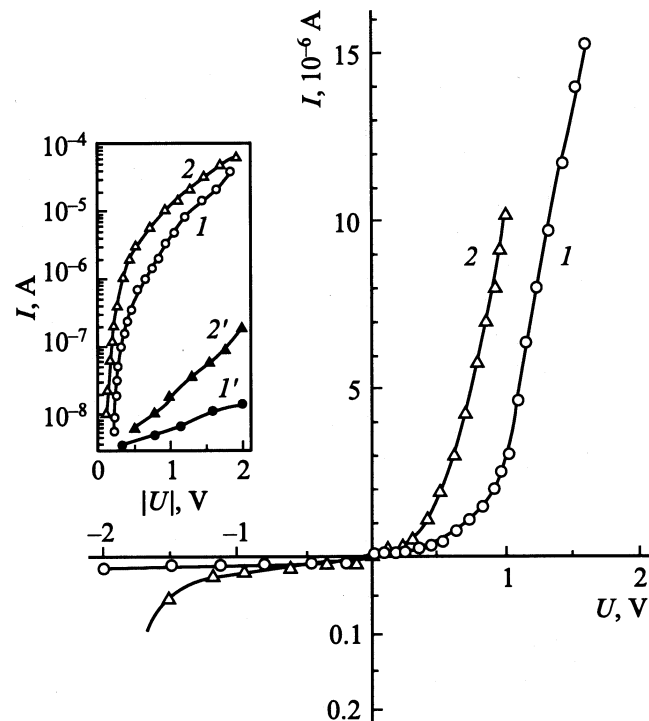


Рис. 2. Стационарные вольт-амперные характеристики гетеропереходов  $P\langle Ge \rangle/p\text{-Si}$  (кривые 1 и 1') и  $P\langle Si \rangle/p\text{-Si}$  (кривые 2 и 2') при  $T = 300$  К. На вставке: ВАХ в полулогарифмических координатах, 1 и 2 — прямые ветви, 1' и 2' — обратные.

Фотоэлектрические свойства гетеропереходов на основе органических полимеров и кремния ( $T = 300$  К, освещение со стороны слоя полимера)

Тип структуры	$n$	$I_s$ , А	$R_0$ , Ом	$U_0$ , В	$K$ ( $U \cong 1$ В)	$S_{U_0}^m$ , В/Вт	$\hbar\omega^m$ , эВ	$\delta$ , эВ
$P\langle Ge \rangle/p\text{-Si}$	1.0, 1.35	$4.6 \cdot 10^{-11}$	$10^5$	0.9	2800	80	1.26	1.6
$P\langle Si \rangle/p\text{-Si}$	2.0	$1.5 \cdot 10^{-9}$	$10^5$	0.5	550	250	1.26	0.6

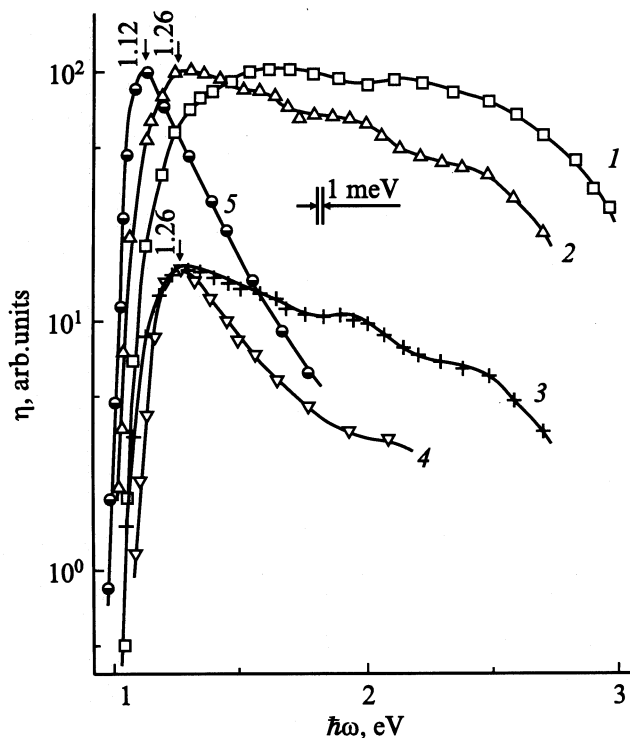
однозначное обсуждение природы оптического поглощения полученных органических полимеров требует дальнейших исследований.

Гетеропереходы полимер-кристаллический кремний создавались нанесением слоев полимеров на химически полированную поверхность пластин  $p\text{-Si}$  (КДБ-10) с кристаллографической ориентацией (111). Площадь гетероконтактов составляла  $\approx 1$  см<sup>2</sup>. В качестве омических контактов к слоям полимеров использовались напыленные через маску слои Al с толщинами до  $\approx 0.1$  мкм, а также серебряная паста. Исследования вольт-амперных характеристик систем Al(Ag)/полимер/Al(Ag) показали, что при напряжениях смещения до  $U = 100$  В выполняется закон Ома и наши оценки удельного сопротивления слоев полимеров на стекле дали значения  $\rho = 10^8 - 10^9$  Ом·см при  $T = 300$  К для пленок различной природы. Характерно, что удельное сопротивление полимеров, содержащих в качестве компоненты кремний или германий, оказалось близким.

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) гетероконтактов нового типа обнаружили в них четкое выпрямление, причем пропускное направление во всех структурах было одинаковым и соответствовало отрицательной полярности приложенного смещения на подложках из кремния  $p$ -типа. Типичные стационарные ВАХ для гетероконтактов на основе полимеров ( $P$ ), содержащих кремний- $P\langle Si \rangle$  и германий- $P\langle Ge \rangle$ , приведены на рис. 2, а типичные параметры созданных гетеропереходов даны в таблице. Начальный участок ВАХ ( $U < 0.4$  В) описывается известным для обычных полупроводниковых диодов уравнением

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{eU}{nkT} \right) - 1 \right]. \quad (3)$$

Причем полученный из наклона прямой ВАХ в координатах  $\lg I - U$  коэффициент неидеальности  $n$  изменяется в пределах от 1 до 2 (см. таблицу), что может быть следствием конкуренции между диффузионной и рекомбинационной природой прямого тока [10]. Не исключено, что величина  $n$  может определяться не только технологическими параметрами процесса нанесения слоя полимера на поверхность пластин кремния, но еще и природой входящего в состав полимера элемента IV группы Периодической системы. Наблюдаемое при  $U > 0.5$  В отклонение от соотношения (2) связано с влиянием



**Рис. 3.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности гетеропереходов  $P\langle\text{Ge}\rangle/p\text{-Si}$  (образец 1 — кривые 1 и 5 и образец 2 — кривая 2) и  $P\langle\text{Si}\rangle/p\text{-Si}$  (образец 3 — кривая 3 и образец 4 — кривая 4) при их освещении неполяризованным излучением со стороны слоя полимера (кривые 1–4) и со стороны пластины кремния (кривая 5) при  $T = 300\text{ K}$ . (Для исключения наложения спектры  $\eta$  смещены вдоль оси ординат).

достаточно высокого последовательного сопротивления таких структур. Значения тока насыщения  $I_s$  (см. таблицу) указывают на хорошее качество полученных гетеропереходов. В пользу такого мнения свидетельствуют и достаточно низкие значения обратных токов ( $\leq 10^{-9}\text{ A}$ ) при смещениях до 20 В при  $T = 300\text{ K}$  в лучших структурах. Обратный ток с ростом напряжения увеличивается обычно по степенному закону, что, вероятно, связано с влиянием токов утечки по периферии структур.

С увеличением напряжения смещения выше некоторых характерных для конкретной структуры значений (рис. 2, кривые 1 и 2) экспоненциальная зависимость (2) переходит в линейную

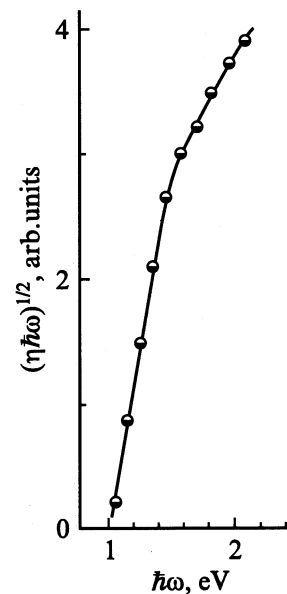
$$I = \frac{U - U_0}{R_0}. \quad (4)$$

Остаточное сопротивление  $R_0$  в гетеропереходах  $P\langle\text{Ge}\rangle/p\text{-Si}$  и  $P\langle\text{Si}\rangle/p\text{-Si}$  оказалось близким и достаточно высоким (см. таблицу), тогда как напряжение отсечки  $U_0$ , которое обычно сопоставляется с высотой энергетического барьера, оказалось более высоким в случае гетеропереходов, включающих германийсодержащий полимер. Из стационарных ВАХ следует, что коэф-

фициент выпрямления  $K$ , определенный как отношение прямого тока к обратному при  $U \cong 1\text{ В}$ , максимален в гетеропереходах  $P\langle\text{Ge}\rangle/p\text{-Si}$  (см. таблицу).

При освещении полученных гетеропереходов естественным излучением обнаружен фотовольтаический эффект, при котором на подложке из кремния возникает отрицательное фотонапряжение. Важно также указать, что знак фотонапряжения не зависит от локализации светового зонда (диаметр  $\approx 0.2\text{ см}$ ) на поверхности таких структур, и его величина, как правило, преобладает при освещении структур со стороны слоя полимера. Установленные закономерности ВАХ позволяют считать, что фотовольтаический эффект определяется энергетическим барьером, возникающим на контакте полупроводника с органическим полимером. Максимальная вольтовая фоточувствительность  $S_U^m$  лучших гетеропереходов нового типа приведена в таблице и достигает 250 В/Вт при 300 К в условиях их освещения со стороны слоя полимера.

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности преобразования  $\eta$  полученных гетеропереходов представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что при освещении гетеропереходов со стороны полимерных слоев (кривые 1–4) возникает широкополосный фотовольтаический эффект. Длинноволновая граница фоточувствительности в таких гетеропереходах обусловлена межзонным поглощением в кремнии. В координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$  длинноволновая часть спектров полученных гетеропереходов спрямляется, а экстраполяция  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$  дает отсечку по оси энергий, величина которой согласуется с шириной запрещенной зоны объемного кристаллического кремния [11] (рис. 4). При освещении созданных гетеропереходов  $P\langle\text{Ge}\rangle/p\text{-Si}$  и  $P\langle\text{Si}\rangle/p\text{-Si}$  со стороны кремниевых подложек спектры



**Рис. 4.** Зависимость  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$  для гетероперехода  $P\langle\text{Ge}\rangle/p\text{-Si}$  при  $T = 300\text{ K}$  (освещение со стороны слоя  $P\langle\text{Ge}\rangle$ ).

фоточувствительности, как правило, становятся узкополосными (рис. 3, кривая 5) и полная ширина спектров  $\eta$  на их полувысоте составляет  $\delta \cong 0.22$  эВ, снижаясь с ростом толщины подложек из кремния. С переходом к освещению структур со стороны слоя полимера значение  $\delta$  по отношению к предыдущему случаю возрастает (рис. 3, кривые 1–4 и таблица). Как видно из рис. 3, характер спектров  $\eta$  в области энергий падающих фотонов  $\hbar\omega > 1.26$  эВ для исследованных гетеропереходов различается и соответственно изменяется значение  $\delta$ . Это обстоятельство может быть обусловлено влиянием технологических условий нанесения слоев полимеров на кремний, в результате наступают изменения в спектральных зависимостях  $\eta$ . Важно указать на то, что коротковолновый спад фоточувствительности в структурах с наиболее широкополосным спектром (рис. 3, кривая 1) локализован вблизи определенной из спектров поглощения полимеров ширины запрещенной зоны  $E_G \cong 2.85$  эВ. По этой причине наблюдаемый коротковолновый спад  $\eta$  можно связывать с влиянием поглощения излучения в слое полимера. Следовательно, новый тип гетеропереходов обнаруживает высокую фоточувствительность в диапазоне между ширинами запрещенных зон контактирующих фаз, что, вообще говоря, типично для идеальных гетеропереходов [10]. Следует также отметить, что достигнутая в лучших гетеропереходах кремний/полимер величина  $\delta$  и ее спектральное положение указывают на принципиальную пригодность созданных систем в разработках высокоэффективных солнечных элементов.

Таким образом, предложен и создан новый тип гетеропереходов полупроводник/органический полимер, который может быть использован в разработках высокоэффективных тонкопленочных фотопреобразователей естественного излучения.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 01-03-32376, № 01-03-32292, № 02-03-06498).

## Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 3 (1998).
- [2] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, N.N. Ledentsov. *Semiconductor heterostructures. Ioffe Institute 1918–1988. Development and Research Activities* (Ioffe Inst. RAS, St. Petersburg, 1998) p. 276.
- [3] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [4] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы* (М., Мир, 1985).
- [5] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Х. Шпунт. ФТП, **28**, 1178 (1995).
- [6] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', V.Ch. Shpunt. S. Iida. Inst. Phys. Conf. Ser. № 152, 997 (1998).
- [7] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Х. Шпунт. ЖТФ, **70**, 114 (2000).
- [8] А.Ю. Осадчев, А.Р. Пушкарев, Ю.Ю. Никитина, В.В. Шаманин, С.С. Скороходов. Журн. общ. химии, **70**, 1470 (2000).
- [9] В.В. Шаманин, А.Ю. Осадчев, С.С. Скороходов. ДАН, **380** (1), 71 (2001).
- [10] S.M. Sze. *Physics of Semiconductors Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).
- [11] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1975).

Редактор Л.В. Беляков

## Photoelectrical properties of the silicon/polyhomoconjugation Si and Ge-organic compounds heterojunction

N.V. Blinova\*, E.L. Krasnopeeva\*, Yu.A. Nikolaev, A.Yu. Osadchev\*, V.Yu. Rud'+, Yu.V. Rud', E.I. Terukov, V.V. Shamanin\*

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

\* Institute of Macromolecular Compounds,  
Russian Academy of Sciences,  
199004 St. Petersburg, Russia

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

**Abstract** Rectifying photosensitive heterojunctions have been obtained by spreading method of polyhomoconjugation of Si and Ge-organic compounds on silicon surface. The photoelectrical properties of the structure obtained were studied and the basic photoelectrical parameters were determined. The conclusion was drawn about application perspectives of new heterojunctions as natural radiation photoconverters.