

Фотоэлектрические свойства структур ZnO/CuPc/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 Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 12 апреля 2004 г. Принята к печати 19 апреля 2004 г.)

Методами вакуумного термического напыления слоев фталоцианина меди CuPc на поверхность пластин *n*- и *p*-Si, а затем магнетронного осаждения слоев ZnO:Al на поверхность CuPc получены структуры *n*-ZnO:Al/CuPc/*n*(*p*)Si. Показано, что в спектральной области 1.65–3.3 эВ полученные структуры обнаруживают высокую фоточувствительность (~ 80 В/Вт при $T = 300$ К). Обсуждаются выпрямление и фотовольтаический эффект полученных структур в связи со свойствами кремниевых подложек. Сделан вывод о перспективах применения контакта фталоцианина с алмазоподобными полупроводниками (на примере Si) в качестве широкополосных высокоэффективных фотопреобразователей.

Уже первые исследования электропроводности и фотопроводимости фталоцианинов различных металлов позволили отнести эти вещества к электронным полупроводникам [1–3], что указало на принципиальные возможности применения широкого класса новых синтетических материалов в разработках фоточувствительных и излучательных структур, а также других устройств молекулярной электроники нового поколения [4–7]. Следует отметить, что эффективность фотопреобразования тонкопленочных солнечных фотопреобразователей на основе пленок фталоцианина меди CuPc в настоящее время достигла $\sim 3.6\%$ [7]. Недавно нами была продемонстрирована возможность создания фоточувствительных структур ZnO/CuPc/*n*-Si [8]. Данная работа представляет собой дальнейшее развитие этого направления и посвящена получению фоточувствительных структур ZnO/CuPc/Si с использованием кристаллов кремния *n*- и *p*-типа проводимости.

1. Получение структур

В качестве подложек для изготовления структур применялись ориентированные в кристаллографической плоскости (111) пластины кремния *n*- и *p*-типа проводимости (КЭФ-0.01, КДБ-0.03). Вакуумным термическим испарением порошкообразного фталоцианина и последующим осаждением продуктов испарения на полированную поверхность кремниевой подложки, находящейся при температуре около 50°C , получены слои CuPc с толщиной ~ 0.5 мкм. Осажденные пленки CuPc имели зеркальную поверхность, на которую магнетронным распылением мишени в присутствии чистого Al в атмосфере аргона осаждались слои ZnO:Al. За счет изменения давления аргона в течение процесса осаждения (2–4 ч) достигался требуемый градиент изменения сопротивления по толщине пленки ZnO ($d \leq 1$ мкм). Используемый режим осаждения обеспечивал высокую адгезию слоя ZnO к поверхности CuPc. В результате

были получены два типа структур *n*-ZnO:Al/CuPc/*p*-Si и *n*-ZnO:Al/CuPc/*n*-Si.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Как показали измерения стационарных вольт-амперных характеристик, для обоих типов структур при $T = 300$ К проявляется четкое выпрямление (рис. 1, *a* и 1, *b*). Коэффициент выпрямления K для типичных структур, определяемый как отношение прямого тока к обратному при указанных напряжениях смещения, приводится в таблице. Для лучших структур на основе *p*-Si получены максимальные значения $K \approx 50$ при $U = 6$ В. Важно отметить, что в структурах, различающихся типом проводимости подложек, пропускное направление оказалось одинаковым и отвечало положительной полярности внешнего смещения на слое *n*-ZnO:Al. Эта особенность отражает специфику зонной диаграммы полученных структур, для построения и анализа которой требуются дополнительные исследования.

Начальная часть стационарных вольт-амперных характеристик исследованных структур при прямых смещениях $U \leq 0.5$ В описывается известным диодным уравнением [9], причем более низкий диодный показатель $\beta \approx 3$ характерен для структур *n*-ZnO:Al/CuPc/*p*-Si, тогда как для структур на подложках из *n*-Si он оказывается еще более высоким ($\beta \approx 20$). Полученные значения β позволяют высказать предположение о туннельно-рекомбинационном механизме токопереноса в полученных структурах при прямых смещениях.

Для обоих типов структур при напряжениях прямого смещения $U > 4.5$ –5 В прямая ветвь стационарных вольт-амперных характеристик начинает следовать линейному закону

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (1)$$

где типичные значения напряжения отсечки U_0 остаточного сопротивления R_0 для обоих типов структур

Фотоэлектрические свойства структур ZnO/CuPc/Si при $T = 300$ К

Тип структуры	K	R_0 , Ом	U_0 , В	S_U^m , В/Вт	δ , эВ
$n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$	30–50 ($U \approx 6$ В)	300–400	4.5	80	1.73
$n\text{-ZnO:Al/CuPc/n-Si}$	20 ($U \approx 2$ В)	$10^3\text{--}10^4$	4.0	20	1.80

приведены в таблице. Напряжения отсечки в них оказались близкими, тогда как более низкое остаточное сопротивление свойственно структурам на кремнии p -типа проводимости.

Обратные токи изученных структур, как правило, следуют степенной зависимости $I \propto U^m$, где m — показатель степени. Для структур $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ в области напряжений $U < 8$ В показатель степени $m \approx 2.5$, что позволяет связывать его с доминирующим

вкладом токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме подвижности [10]. С ростом напряжения $U > 8$ В показатель возрастает до $m = 6$, что вызвано, по-видимому, развитием мягкого пробоя. Для обратных вольт-амперных характеристик в структурах на кристаллах Si в исследованном интервале обратных напряжений показатель равен $m \cong 1\text{--}1.3$, и это может быть следствием туннелирования носителей или присущее току, ограниченному пространственным зарядом в режиме насыщения скорости носителей [10].

2. В полученных структурах $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ и $n\text{-ZnO:Al/CuPc/n-Si}$ четко проявляется фотовольтаический эффект. Знак фотонапряжения, как правило, не зависит от интенсивности излучения, энергии падающих фотонов и локализации возбуждающего светового зонда (диаметр ~ 0.3 мм) на фоточувствительной поверхности структур. Отсутствие инверсии знака фотовольтаического эффекта позволяет высказать предположение об определяющем вкладе в наблюдаемую фоточувствительность одной из двух активных областей в каждом из полученных типов структур. Вольтовая фоточувствительность изученных структур всегда оказывалась максимальной, если они освещаются со стороны тонкого широкозонного слоя $n\text{-ZnO:Al}$. Максимальные величины вольтовой фоточувствительности S_U^m наблюдались в структурах $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$. Из таблицы, можно видеть, что фоточувствительность преобладает в структурах, полученных осаждением тонких слоев CuPc и ZnO именно на подложки кремния p -типа проводимости.

Важно подчеркнуть, что знак фотонапряжения в полученных двух типах структур оказался различным. Для структур на подложках $n\text{-Si}$ положительная полярность фотонапряжения соответствует слою $n\text{-ZnO:Al}$ и согласуется с направлением выпрямления. При освещении структур, созданных на подложках $p\text{-Si}$, слой $n\text{-ZnO:Al}$ заряжается также положительно, что не соответствует направлению выпрямления. Обнаруженная нами особенность знака фотонапряжения, по-видимому, является отражением различий в реальной энергетической модели таких структур.

На рис. 2 приведены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для обоих типов полученных структур при $T = 300$ К в условиях освещения со стороны широкозонной компоненты $n\text{-ZnO:Al}$. Основной вывод, который следует из рис. 2, состоит в том, что, несмотря на различия в полярности фотовольтаического эффекта, спектральный контур кривых $\eta(\hbar\omega)$ для двух различных типов структур оказывается практически

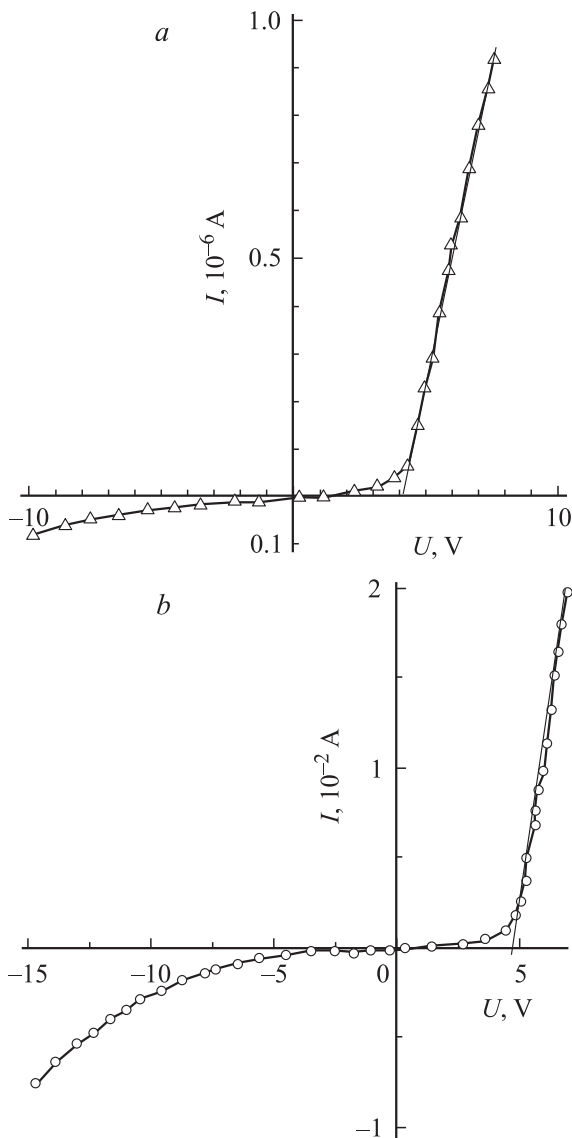


Рис. 1. Стационарные вольт-амперные характеристики структур $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ (а) и $n\text{-ZnO:Al/CuPc/n-Si}$ (б) при $T = 300$ К.

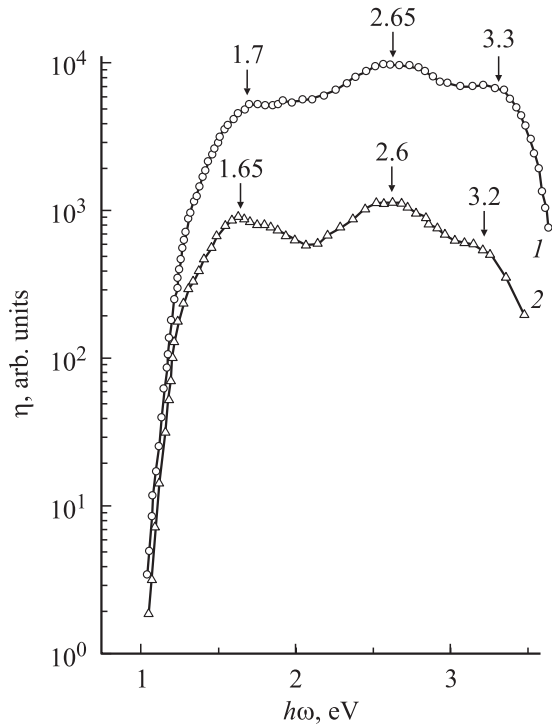


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования в структурах $n\text{-ZnO:Al/CuPc}/p\text{-Si}$ (кривая 1) и $n\text{-ZnO:Al/CuPc}/n\text{-Si}$ (кривая 2) в неполяризованном излучении. Освещение структур со стороны слоя $n\text{-ZnO:Al}$. $T = 300\text{ K}$.

одинаковым. Действительно, для обоих типов структур (рис. 2, кривые 1 и 2) фоточувствительность имеет близкие значения энергетического положения начала роста фоточувствительности при энергии фотонов $\hbar\omega > 1\text{ эВ}$ и коротковолнового спада η при $\hbar\omega > 3.3\text{ эВ}$. Согласно рис. 3, длинноволновый рост фоточувствительности при $\hbar\omega > 1\text{ эВ}$ подчиняется характерному для непрямых межзонных оптических переходов закону [9]

$$\eta\hbar\omega = A'(\hbar\omega - E_G)^2, \quad (2)$$

где A' — постоянный коэффициент, а E_G — ширина запрещенной зоны полупроводника. Из экстраполяции этой зависимости в виде $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ для обоих типов структур получаются близкие между собой значения E_G (рис. 3), которые в свою очередь близки к величине ширины запрещенной зоны кремния [11]. Это обстоятельство позволяет связать энергетическое положение длинноволновой границы полученных структур обоих типов с межзонным поглощением в их узкозонной компоненте — n - или $p\text{-Si}$. В свою очередь энергетическое положение коротковолнового спада η при $\hbar\omega > 3.3\text{ эВ}$ согласуется с шириной запрещенной зоны фронтального слоя полученных структур и в этой связи может быть связано с межзонным поглощением в ZnO [11].

Максимальная фоточувствительность для обоих типов структур, как видно из рис. 2, как раз и достигается в

диапазоне между ширинами запрещенных зон узкозонной (Si) и широкозонной (ZnO) компонент изученных структур ZnO:Al/CuPc/Si, что является характерным признаком идеального гетероперехода [11]. Наряду с этим в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ в области максимальной фоточувствительности структур обоих типов 1.7–3.3 эВ проявляется особенность в виде максимума при $\hbar\omega^m = 2.6\text{ эВ}$ (рис. 2). Эта особенность полученных зависимостей $\eta(\hbar\omega)$ по спектральному положению максимума при $\hbar\omega^m = 2.6\text{ эВ}$ качественно согласуется со спектром оптического пропускания слоя CuPc, нанесенного одно-

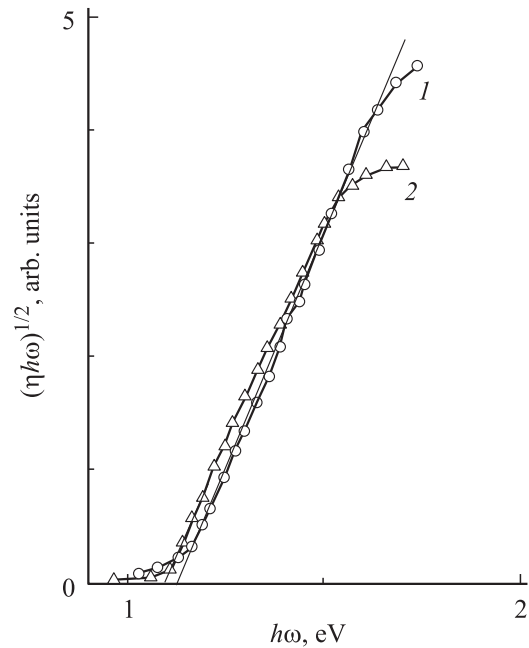


Рис. 3. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ для структур $n\text{-ZnO:Al/CuPc}/p\text{-Si}$ (кривая 1) и $n\text{-ZnO:Al/CuPc}/n\text{-Si}$ (кривая 2) при $T = 300\text{ K}$.

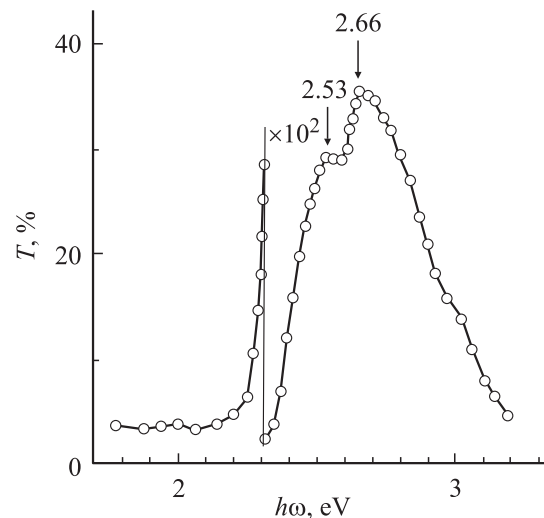


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента оптического пропускания пленки CuPc ($d \approx 1\text{ мкм}$) при $T = 300\text{ K}$.

временно с получением гетероперехода на кварцевую подложку (рис. 4). Поэтому анализируемый максимум в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ структур ZnO/CuPc/Si следует приписать к наличию полосы прозрачности в пленке CuPc.

Широкополосный характер фоточувствительности полученных структур в таблице представлен величиной полной ширины спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте δ . Как видно из представленных данных, оба типа структур имеют высокие и близкие между собой значения $\delta = 1.7-1.8$ эВ. Этот факт позволяет считать обе гетерограницы (Si/CuPc, ZnO/CuPc) структур на основе контакта слоев CuPc с полупроводниками Si и ZnO как достаточно совершенные в отношении рекомбинационных процессов, а построенные на гетероконтакте фталоцианина с алмазоподобными полупроводниками (на примере Si) структуры как достаточно перспективные для создания широкополосных высокоэффективных фотопреобразователей.

Список литературы

- [1] А.Т. Варганян. ЖФХ, **22**, 769 (1948).
- [2] D.D. Elay. Nature, **162**, 869 (1948).
- [3] Е.К. Пуцейко. ДАН, **39**, 471 (1948).
- [4] J.F. Nierengarten, G. Hadziioannon, N. Armaroli. Materials Today, **4**, 16 (2001).
- [5] J. Wang, G. Yu, A.J. Heeger, G. Stradanov. Organic Electron., **1**, 33 (2000).
- [6] N. Folman, W.R. Salaneck. Surf. Sci., **500**, 904 (2002).
- [7] P. Penmans, S.R. Forrest. Appl. Phys. Lett., **79**, 126 (2001).
- [8] 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. Тербуков, В.В. Шаманин, Т.А. Юрре. ФТП, **38** (9) 1056 (2004).
- [9] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley-Interscience, 1981).
- [10] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1979).
- [11] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Беляков

Photoelectric properties of ZnO/CuPc/Si structures

G.A. Ilchuk, S.E. Nikitin, Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud*, Yu.V. Rud, E.I. Terukov

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

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