

Получение и фотоэлектрические свойства структур $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$

© 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 10 августа 2004 г. Принята к печати 9 сентября 2004 г.)

Методами вакуумной термической сублимации фталоцианина палладия, а затем магнетронного осаждения пленок ZnO:Al на подложки $p\text{-Si}$ созданы фоточувствительные структуры $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$. Исследованы механизмы токопереноса и фоточувствительность полученных структур. Сделан вывод о перспективах применения структур на основе тонких пленок PdPc при создании фоточувствительных структур, использующих контакт между полупроводниками органической и неорганической природы.

Полупроводниковые свойства широкого класса синтетических фталоцианинов различных металлов известны давно [1] и только в последние годы потенциал этих веществ начал реализовываться при создании устройств оптоэлектроники нового поколения [2–4]. Недавно нами была установлена новая возможность использования гетероконтакта фталоцианина CuPc с неорганическим полупроводником (на примере Si) в качестве широкополосных фотопреобразователей оптического излучения [5]. В настоящей работе, являющейся развитием этого перспективного направления, представлены результаты первых исследований фотоэлектрических свойств гетероконтактов кремния с тонкими пленками еще одного представителя органических полупроводников данного класса — фталоцианина палладия PdPc .

Структуры получены термической вакуумной сублимацией порошкообразного фталоцианина палладия PdPc . Сублимация осуществлялась на полированную (111) поверхность пластин кремния p -типа проводимости (КДБ-0.03), которые в процессе сублимации находились при температуре около 50°C . В результате оптимизации условий сублимации были выращены однородно окрашенные в темно-синий цвет в проходящем свете лампы накаливания. Такие пленки имели зеркально-гладкую наружную поверхность. Адгезия пленок PdPc в отношении поверхности кремния была достаточно хорошей и стабильной во времени. Толщина полученных пленок PdPc составляла $d \approx 0.5$ мкм и легко контролировалась временем процесса сублимации.

После завершения сублимации на постростовую поверхность выращенной пленки PdPc наносилась высокопроводящая прозрачная пленка $n\text{-ZnO:Al}$ с концентрацией свободных электронов $n \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$. Для нанесения пленок использовался метод магнетронного распыления мишени нелегированного оксида цинка ZnO в среде аргона и в присутствии чистого алюминия. Время нанесения пленок $n\text{-ZnO:Al}$ с толщиной до ~ 1 мкм составляло 4 ч при температуре подложки PdPc/Si около 50°C и давлении аргона, равном 0.5 Па.

Качество наружной поверхности выращенных в таких условиях пленок $n\text{-ZnO:Al}$ было близким к качеству наружной поверхности пленки PdPc , которая в данном случае выполняла по отношению к пленке ZnO роль подложки. Следует также отметить достаточно хорошую адгезию пленки ZnO с поверхностью PdPc .

Полученные структуры $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$, как показали измерения их стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ), обладают четким эффектом выпрямления, как и структуры $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ [5]. На рис. 1 представлена типичная стационарная ВАХ одной из структур, пропускное направление в которой соответствует минусу внешнего смещения на пленке $n\text{-ZnO:Al}$. Коэффициент выпрямления K первых структур $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$, определенный как отношение прямого тока к обратному при напряжении смещения

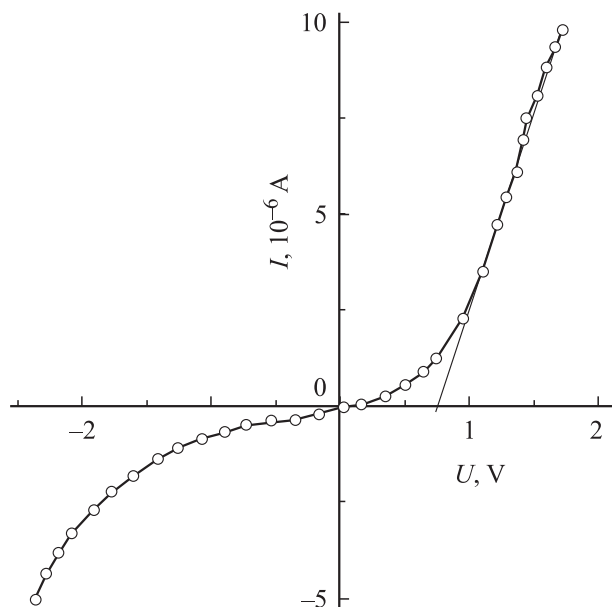


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ при $T = 300 \text{ К}$. Пропускное направление соответствует положительной полярности внешнего смещения на подложке $p\text{-Si}$ (КДБ-0.03).

[†] E-mail: rudvas@spbstu.ru

$U = 2$ В, обычно не превышает $\sim 5-8$, что существенно ниже наблюдавшегося в полученных аналогичным образом структурах $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ [5]. Возможно, это связано с различиями в химической структуре молекул фталоцианинов, содержащих различные металлы [1,6].

Исследования ВАХ показали, что при прямых смещениях $U \leq 0.2$ В темновой ток структур $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ описывается диодным уравнением [7]

$$I = I_s \exp\left(\frac{eU}{nkT} - 1\right), \quad (1)$$

где ток насыщения $I_s \cong 10^{-9}$ А, а диодный коэффициент $n \cong 3.7$ при $T = 300$ К. Высокие значения n дают основания предположить, что в полученных структурах проявляется туннельно-рекомбинационный механизм токопереноса, как и в случае включающих пленки фталоцианина меди структур $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ [5].

Из рис. 1 следует, что в области прямых смещений $U > 1$ В темновой ток начинает следовать линейному закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (2)$$

где напряжение отсечки для полученных структур $U_0 \cong 0.7-0.8$ В, а остаточное сопротивление $R_0 \cong 2 \cdot 10^5$ Ом.

Обратный ток изученных структур $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ с ростом напряжения в диапазоне $U = 0.1-2.5$ В подчиняется степенной зависимости $I \propto U^m$ и при этом показатель степени m возрастает с ростом U ($m \approx 0.8$ при $U \leq 0.5$ В), а в области $U > 1.5$ В возрастает до $m \approx 2.3-2.4$. С учетом [8,9] можно полагать, что при напряжениях $U < 0.5$ В прохождение обратного тока определяется туннелированием носителей или же происходит ограничение тока пространственным зарядом в режиме насыщения скорости, тогда как рост показателя m до значений, равных 2.3–2.4, требует введения в рассмотрение непрерывного экспоненциального распределения ловушек по энергиям [9]. Прямой ток в полученных структурах в области $U > 0.3$ В также описывается степенной зависимостью и значениями $m \approx 1.5$ в диапазоне $U = 0.2-2.5$ В, тогда как в области $U = 2.5-10$ В значения показателя увеличиваются до $m \approx 2.8$. Следовательно, с учетом [8,9] наблюдаемая степенная зависимость $I \propto U^m$ и значения показателя m указывают на то, что прямой ток при $U < 2.5$ В лимитируется токами, ограниченными пространственным зарядом в режиме подвижности, а рост m при $U > 2.5$ В может свидетельствовать об определяющем влиянии непрерывного распределения ловушек по энергиям.

Освещение структур $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ сопровождается появлением фотонапряжения, знак которого (минус на слое $n\text{-ZnO:Al}$) не зависит от интенсивности и энергии фотонов, а также локализации возбуждающего зонда (диаметр ~ 0.4 мм) вдоль поверхности полученных структур. Внешнее смещение при минусе на слое $n\text{-ZnO:Al}$ соответствует прямому направлению

тока в полученных структурах. Максимальная вольтовая фоточувствительность для лучших структур составила $S_V^m = 2$ В/Вт. На рис. 2 представлена типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для одной из полученных структур $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ (кривая 1) в сравнении с η структуры $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ (кривая 2).

Главные закономерности спектров η структур на основе пленок двух разных фталоцианинов состоят в следующем. При освещении со стороны одинаковой для этих структур тонкопленочной широкозонной компоненты ZnO:Al спектры фоточувствительности оказываются широкополосными. Длинноволновый рост η в этих структурах начинается при $\hbar\omega \geq 1.1$ эВ и хорошо аппроксимируется характерным для непрямых межзонных переходов законом [10,11]

$$\eta\hbar\omega = A'(\hbar\omega - E_G)^2, \quad (3)$$

где A' — коэффициент пропорциональности, а E_G — ширина запрещенной зоны полупроводника. При этом экстраполяция типа $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ для сравниваемых структур дает практически одинаковое значение

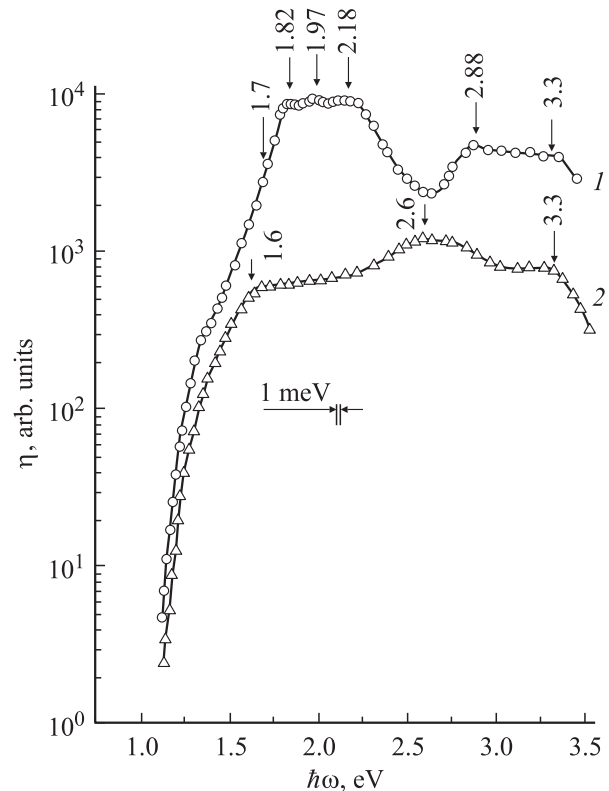


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ (кривая 1) и $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$ (кривая 2) при $T = 300$ К. Освещение структур естественным излучением со стороны слоя $n\text{-ZnO:Al}$. Спектры смещены вдоль оси ординат. Стрелками у кривых обозначено энергетическое положение спектральных особенностей фоточувствительности полученных структур.

$E_G = 1.1$ эВ при $T = 300$ К, что соответствует кристаллическому кремнию [10,12]. Следовательно, длинноволновая граница спектра η структур из пленок фталоцианинов с различными металлами (Cu и Pd) определяется шириной запрещенной зоны их совпадающей узкозонной компоненты — $p\text{-Si}$. Начало коротковолнового спада fotocувствительности в сравниваемых структурах, как видно из рис. 2 (кривые 1 и 2), также практически совпадает и локализовано в окрестности энергии фотонов $\hbar\omega \approx 3.3$ эВ, что в свою очередь соответствует ширине запрещенной зоны ZnO [12]. Поэтому есть основания коротковолновую границу приписать прямым межзонным переходам в пленке ZnO. Наконец, максимальная fotocувствительность в сравниваемых структурах реализуется в промежутке между ширинами запрещенных зон веществ „входного окна“ ZnO и подложки из кремния, что, вообще говоря, свойственно идеальным гетеропереходам [13].

Из рис. 2 можно также видеть, что спектральный контур $\eta(\hbar\omega)$ в зазоре между ширинами запрещенных зон ZnO и Si оказался существенно различным. Это обстоятельство в первую очередь можно связать с различиями фундаментальных свойств фталоцианинов Cu и Pd. Так, в спектре fotocувствительности структуры с пленкой PdPc (кривая 1) имеется две ярко выраженные полосы: длинноволновая с максимальной fotocувствительностью в диапазоне $\Delta_1 \approx 1.8\text{--}2.2$ эВ и коротковолновая с высокой fotocувствительностью в спектральной области $\Delta_2 \approx 2.88\text{--}3.35$ эВ, которые разделены четким минимумом при $\hbar\omega = 2.6$ эВ. В спектре η структуры с пленкой CuPc (кривая 2) выражен только один абсолютный максимум $\hbar\omega_1 = 2.6$ эВ. По всей видимости, эти различия в спектрах ($\eta(\hbar\omega)$) можно связать с дискретностью спектров оптического поглощения, свойственной таким органическим полупроводникам [1]. Для традиционных гетероструктур на неорганических полупроводниках „провалы“ в спектрах fotocувствительности в глубине фундаментального поглощения их широкозонной компоненты, подобные обнаруженному в структурах $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ (рис. 2, кривая 1), до сих пор не отмечались, и это связано со сплошным характером спектра их фундаментального поглощения.

На наш взгляд, для характеристики спектров η fotocувствительных структур на основе пленок фталоцианинов разных металлов [1] можно использовать такой параметр, как полная ширина спектральных полос η на их полувысоте. В этом случае для длинноволновой полосы η структуры $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ получим $\delta_1 = 0.64$ эВ и для коротковолновой полосы $\delta_2 = 0.9$ эВ (рис. 2, кривая 1). Очевидно, что контроль толщины пленки PdPc позволит управлять спектральным контуром η таких структур. Переход к структурам $n\text{-ZnO:Al/CuPc/p-Si}$, как видно из рис. 2 (кривая 2), вызывает сильное возрастание значения полной ширины полосы fotocувствительности на ее полувысоте $\delta = 1.63$ эВ. Этот эффект связан с тем, что в спектре поглощения использованной при создании такой структуры пленки CuPc проявилась дискретность спектра поглощения фталоцианина меди,

тогда как появление максимума fotocувствительности при $\hbar\omega^m \geq 2.6$ эВ может быть результатом наличия в спектре пропускания CuPc полосы оптической прозрачности.

Таким образом, впервые получены fotocувствительные структуры ZnO/PdPc/Si, которые могут найти использование при создании устройств фотоэлектроники с контролируемым контуром максимальной fotocувствительности. Очевидно также, что использование фталоцианинов различных металлов открывает новые возможности управления параметрами фотопреобразователей оптических излучений.

Список литературы

- [1] А.Т. Вартянян. ЖФХ, **22**, 769 (1948).
- [2] C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. *Phthalocyanine, Properties and Application* (Cambridge, VCH, 1989) p. 1.
- [3] N.B. Mckrown. *Phthalocyanine. Materials — Syntesis, Structure and Function* (Cambridge. Cambridge University Press, 1998) p. 2.
- [4] P. Penmans, S.R. Forrest. Appl. Phys. Lett., **79**, 126 (2001).
- [5] Г.А. Ильчук, Н.В. Климова, О.И. Коньков, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, Л.М. Рудая, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.В. Шаманин, Т.А. Юрре. ФТП **38**, 1056 (2004).
- [6] Yi-Qun Wu, Dong-Hong Gu, Fu-Xi Gan, Jun-Dong Wang, Nai-Sheng Chen. Chin. Phys. Lett., **19**, 1700 (2002).
- [7] С.М. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [8] E. Hernandez. Cryst. Res. Techn., **33**, 285 (1998).
- [9] Г. Ламперт, П. Марк. *Имжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [10] А.Н. Пихтин. *Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники* (М., Высш. шк., 1983).
- [11] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (Энергия, М., 1976).
- [12] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).
- [13] А. Милнс, Д.Л. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*. (Мир, М. 1975).

Редактор Л.В. Беляков

Creation and photoelectrical properties of $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ structures

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

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

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

Abstract Photosensitive $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-Si}$ structures have been obtained by methods of the vacuum sublimation of palladium phthalocyanine PdPc and subsequent magnetron sputtering ZnO:Al films on a $p\text{-Si}$ substrate. The current transport mechanism and photosensitivity properties of structures obtained have been studied.