

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТИПНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ *n*-SI/ФУЛЛЕРИТ C₆₀

Дорин СПОЯЛЭ

НИЛ сверхпроводимости и магнетизма

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor proprietăților electrice și fotoelectrice ale heterostructurilor izotipice *n*-Si/fullerite C₆₀. Analiza caracteristicilor curent-tensiune (CCT) ridicate experimental la întuneric este efectuată cu considerarea în circuitul echivalent al heterojoncțiunii a rezistențelor serie și șunt. S-a demonstrat că în regiunea tensiunilor aplicate mici $U < 0,5$ V CCT sunt determinate de procesele de generare-recombinare a purtătorilor de sarcină în regiunea sarcinii spațiale, iar în cazul $U > 0,5$ V – de procesele de tunelare sau tunelare-recombinare prin mai multe trepte.

In this paper the results of the research on electric and photoelectric properties of *n*-Si/fullerite C₆₀ isotype heterojunctions are presented. The analysis of dark current-voltage characteristics is performed being taken into account in the equivalent circuit of heterostructures of series and shunt resistances. It is shown that in the range of lower applied voltage $U < 0,5$ V current-voltage characteristics are determined by generation-recombination processes in the range of space charge, on further increase of applied forward voltage $U > 0,5$ V prevails tunneling or multi-step tunneling-recombination mechanisms of charge transfer.

1. Введение

Создание и исследование новых типов гетероструктур относится к числу актуальных направлений развития современной опто- и микроэлектроники. В последние годы в этот процесс все более широко вовлекаются фуллерит C₆₀ и его производные, причем второй составляющей гетеропереходов являются как классические полупроводники неорганической природы (Si, GaAs, InP и др.), так и органические вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами. Поскольку кремний в настоящее время играет чрезвычайно важную роль как в фундаментальных исследованиях, так и в электронной промышленности, то проблема выращивания кристаллических пленок фуллеритов на кремнии и исследование электрических и оптических свойств как тонких пленок фуллерита C₆₀, так и образующихся гетероструктур, представляется одной из основных с точки зрения применения фуллеритов в электронике и является весьма актуальной.

Исследования процессов роста тонких пленок фуллерита C₆₀ на поверхности Si(100)-2×1 методом сканирующей туннельной микроскопии [1] показали, что при комнатной температуре рост пленки фуллерита происходит по механизму, близкому к механизму Странского-Крастанова. Достаточно сильное взаимодействие молекул C₆₀, образующих первый монослой, с поверхностью кремния осуществляется за счет оборванных связей и в итоге происходит значительный перенос заряда от подложки из атомов кремния к адсорбированным молекулам C₆₀.

Сильное взаимодействие C₆₀ с подложкой неблагоприятно с точки зрения образования эпитаксиальных слоев. При росте пленок фуллеритов на обработанных водородом поверхностях кремния наблюдается слабое взаимодействие с подложкой, и физическая адсорбция приводит к росту кристаллических пленок (111), в то время как на кремнии, покрытом естественным окислом, происходит химическая адсорбция, которая подавляет упорядочение первых монослоев, и в тех же условиях формируются аморфные пленки [2].

В данной работе, которая является частью исследований, проводимых с целью изучения перспектив использования фуллерита C₆₀ для изготовления эффективных солнечных элементов, представлены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств изотипных гетероструктур *n*-Si/фуллерит C₆₀, которые могут быть полезны при оптимизации основных фотоэлектрических характеристик.

2. Изготовление структур и методика эксперимента

Для получения исследуемых структур использовали предварительно подготовленные пластинки кремния типа КЭФ-4,5 с ориентацией (100) размерами 10×20 mm². На матовой стороне пластины методом вакуумного термического напыления на установке ВУП-4 получали пленки Al или Au толщиной

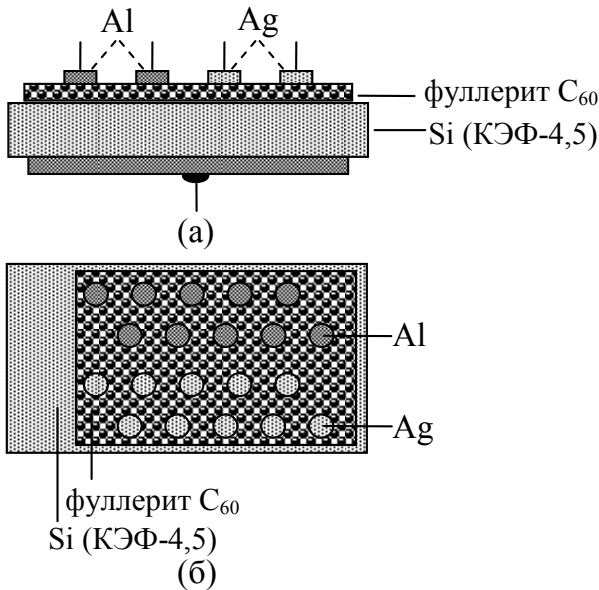


Рис.1. Структура исследованных образцов:
(а) – вид сбоку, (б) – вид сверху.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как показали измерения темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ), полученные структуры обладают ярко выраженными выпрямляющими свойствами (рис.2). Коэффициент выпрямления K , определяемый как отношение прямого тока к обратному при фиксированных напряжениях смещения, для структуры n -Si (КЭФ-4,5)/фуллерит C_{60} /Al (структура I) $K=2,25 \cdot 10^4$ при $U=\pm 2V$ и $K=3,98 \cdot 10^4$ при $U = \pm 3V$. Необходимо отметить, что для структур Au/ n -Si ($\rho=30 \Omega \cdot \text{cm}$)/фуллерит C_{60} /Ti, в которых кремниевые пластины были обработаны в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ с целью удаления слоя естественного окисла, авторами [3] получены коэффициенты выпрямления $K=3 \cdot 10^3$ при $U=\pm 2V$, что почти на порядок меньше, чем для структур, исследуемых в данной работе. Т.о. можно предположить, что тонкий слой SiO_2 играет положительную роль в формировании выпрямляющих свойств гетероструктур n -Si/фуллерит C_{60} . Однако для структур n -Si(КЭФ-4,5)/фуллерит C_{60} /Ag (структура II) коэффициент выпрямления оказался в 5,3 раза меньше и составил величину $K(\pm 3V)=7,49 \cdot 10^3$. Важно отметить, что пропускное направление исследованных гетероструктур соответствует положительной полярности внешнего смещения на фуллерите C_{60} . Ни в прямой, ни в обратной ветвях ВАХ в исследованном диапазоне приложенных напряжений $\pm 3 V$ не наблюдается насыщения тока, характерного для изотипных гетеропереходов, что указывает на низкую плотность поверхностных состояний на границе раздела кремний/фуллерит C_{60} , несмотря на очень большое рассогласование параметров решетки этих материалов. При прямом смещении более 4-5 V наблюдался “мягкий” пробой, приводящий к резкому необратимому росту как прямого, так и обратного токов.

1-2 μm , которые служили первым электродом при электрических измерениях. На полированной стороне пластины, покрытой слоем естественного окисла, методом вакуумной сублимации наносили пленки фуллерита C_{60} толщиной 0,2-0,5 μm . На поверхности фуллерита C_{60} методом вакуумного термического напыления получали полупрозрачные слои Al и Ag в форме дисков площадью $1,77 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$, которые служили вторым электродом при электрических измерениях. Полученные структуры схематически изображены на рис.1.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводили по стандартной методике вольтметр-амперметра с использованием приборов В7-23 и В7-27/А1. Образцы освещали галогенной лампой мощностью 75 W со стороны фуллерита C_{60} . Освещенность измеряли люксметром Ю-117. Толщину пленок измеряли при помощи микроинтерферометра МИИ-4.

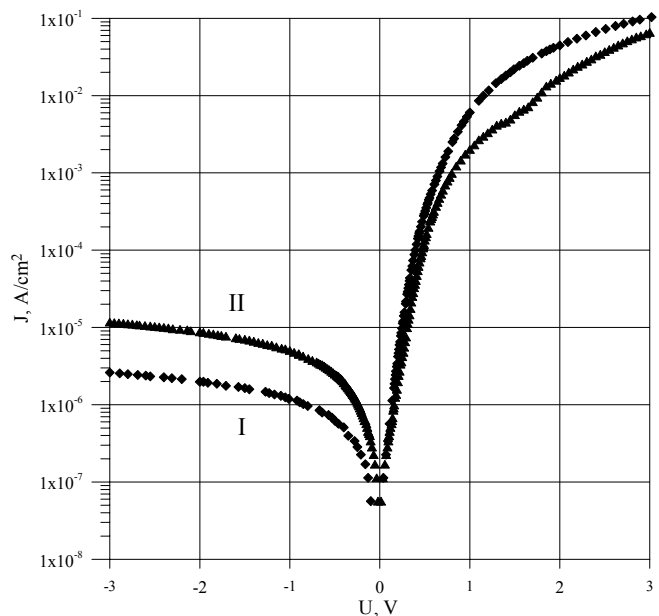


Рис.2. Темновые ВАХ изотипных гетеропереходов n -Si(КЭФ-4,5)/фуллерит C_{60} /Al (I) и n -Si(КЭФ-4,5)/фуллерит C_{60} /Ag (II).

3.1. Прямые ветви вольт-амперных характеристик

В области малых прямых смещений $U \leq 0,4$ V мы анализировали экспериментальные ВАХ, используя выражение:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(U - IR_s)}{nkT} \right] - 1 \right\} + \frac{U - IR_s}{R_{sh}}, \quad (1)$$

где R_s – включенное последовательно с гетеропереходом балластное сопротивление структуры, состоящее из сопротивления металлических контактов, кремниевой подложки и слоя фуллерита C_{60} ; R_{sh} – шунтирующее гетеропереход сопротивление, n – коэффициент неидеальности потенциального барьера (диодный коэффициент). Влияние R_s на ВАХ наиболее значительно при сильных токах (и высоких напряжениях смещения), тогда как влияние R_{sh} – при низких напряжениях, когда ток, протекающий через переход, мал по сравнению с шунтирующим током, происхождение которого связано, по видимому, с поверхностной проводимостью вследствие генерационно-рекомбинационного процесса либо с туннелированием носителей заряда по периметру или в области перехода при участии содержащихся здесь дефектов [4].

Из сказанного выше следует, что при малых напряжениях внешнего смещения первым слагаемым в выражении (1) можно пренебречь по сравнению со вторым, и тогда

$$I = \frac{U}{R_s + R_{sh}} \approx \frac{U}{R_{sh}}, \quad (2)$$

поскольку обычно $R_{sh} \gg R_s$. Действительно, анализ прямых ветвей экспериментальных ВАХ показал, что в интервале напряжений $U < 0,1$ V ВАХ обеих структур линейна. Для исследованных гетероструктур при $T=290$ K шунтирующие сопротивления оказались равны $16,29 \cdot 10^6$ Ом и $17,46 \cdot 10^6$ Ом для структур I и II соответственно. При дальнейшем анализе ВАХ из измеренных токов были вычтены токи через шунтирующие сопротивления, что привело к незначительному изменению наклона прямых ветвей ВАХ только в интервале приложенных смещений до $\approx 0,35$ V.

В диапазоне прямых смещений $0,13-0,40$ V зависимость тока от приложенного напряжения с большой точностью описывается соотношением (1) (уже без второго слагаемого), которое можно преобразовать к виду

$$U = IR_s + \frac{nkT}{e} \ln \left(\frac{I}{I_{gr0}} + 1 \right). \quad (3)$$

На рис.3 представлены прямые ветви экспериментальных ВАХ изотипных гетероструктур I и II в диапазоне $0,2-0,49$ V при комнатной температуре и аппроксимирующие кривые, выраженные уравнением (3). Подгоночные параметры n , I_0 и R_s приведены в таблице. Отметим, что диодные коэффициенты для структур I и II равны 2,03 и 2,18 соответственно, что указывает на преобладание генерационно-рекомбинационного механизма переноса заряда.

Дальнейшее повышение напряжения приводит к понижению темпа роста прямого тока, а попытка описать ВАХ в диапазоне прямых смещений $U > 0,49$ V, используя выражение (3), приводит к завышенным значениям диодных коэффициентов. Так, для структуры I получено $n = 5,13$, а для структуры II $n = 4,43$, что согласно [5-7] характерно для туннельного или многоступенчатых туннельно-рекомбинационных механизмов прохождения тока. В диапазоне прямых смещений $U > 0,49$ V (рис.4) анализ экспериментальные ВАХ производился при помощи соотношения [6, 7]:

$$I = I'_{i0} \exp(\alpha'V) \cdot \exp(\beta'T). \quad (4)$$

С учетом большого последовательного сопротивления, выражение (4) необходимо представить в виде:

$$I = I_{i0} \exp(\alpha(V - IR_s)) \cdot \exp(\beta T) \quad (5, a)$$

или

$$V = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{I}{I_{i0}} \right) + IR_s - \frac{\beta}{\alpha} T, \quad (5, б)$$

где α и β - константы, не зависящие от напряжения и температуры [6]. На рис.4 видно довольно хорошее совпадение экспериментальных точек с теоретической кривой (5, б), что свидетельствует о справедливости применяемого подхода. Необходимо отметить, что последовательное сопротивление, определяемое в исследованном диапазоне напряжений, намного меньше, чем определяемое по формуле (3) в диапазоне 0,2-0,49 V (см. таблицу). Это, по-видимому, связано с наличием скрытых барьеров, природа которых пока до конца не ясна.

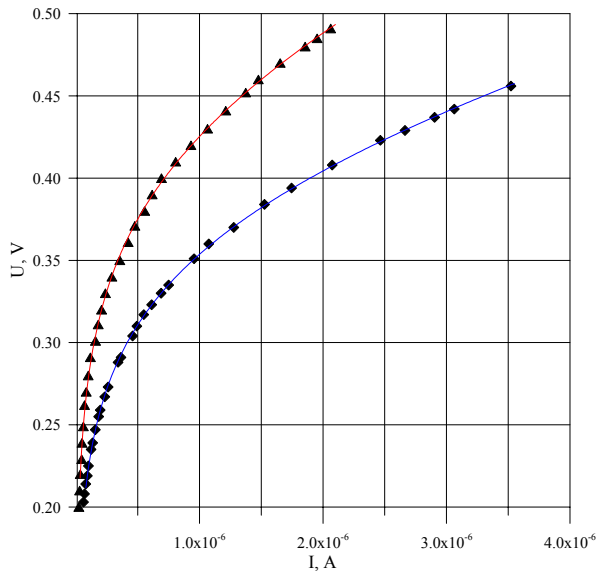


Рис.3. Прямые ветви ВАХ гетероструктур I (♦) и II (▲) в диапазоне 0,2-0,5 V при комнатной температуре.

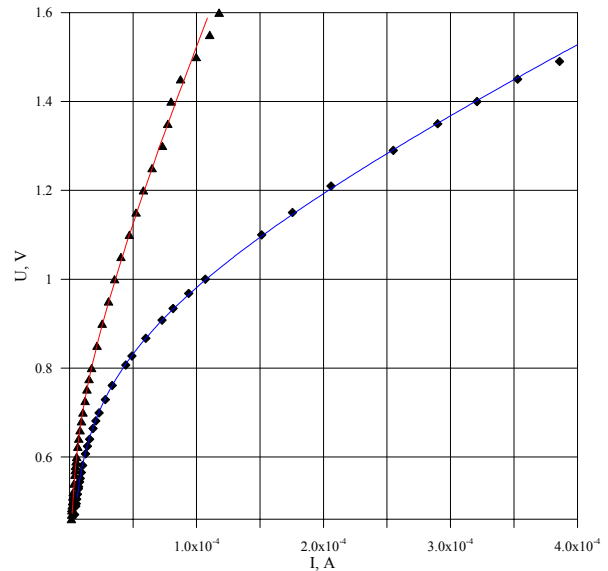


Рис.4. Прямые ветви ВАХ гетероструктур I (♦) и II (▲) в диапазоне 0,49-1,4 V при комнатной температуре

Сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые, описываемые уравнениями 3 (рис.3) и 5,б (рис.4).

Наконец, для обеих структур при напряжениях прямого смещения $U > 2,3-2,4$ V прямая ветвь стационарных ВАХ следует линейному закону

$$I_0 = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (5)$$

где напряжения отсечки U_0 равны 1,30 V и 1,86 V, а остаточные сопротивления R_0 равны 939,83 Ω и 988,82 Ω для структур I и II соответственно.

Подгоночные параметры, определяемые из уравнений 3–5, приведены в таблице.

Таблица

Диапазон напряжений; уравнения, описывающие экспериментальные ВАХ в данном диапазоне (в скобках), и параметры, определяемые из соответствующего уравнения

Исследуемые структуры	Диапазон напряжений, V			
	0-0,1 (1)	0,2-0,49 (3)	0,49-1,45 (4)	2,3-3,0 (5)
<i>n</i> -Si/C ₆₀ /Al	$R_{sh}=16,29 \cdot 10^6 \Omega$	$I_{gr0}=1,29 \cdot 10^{-9} A$ $n=2,03$ $R_s=15513 \Omega$	$\alpha=7,89 V^{-1}$ $\beta=6,46 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ $I_0=1,77 \cdot 10^{-8} A$ $R_s=1236 \Omega$	$U_0=1,30 V$ $R_0=940 \Omega$
<i>n</i> -Si/C ₆₀ /Ag	$R_{sh}=17,46 \cdot 10^6 \Omega$	$I_{gr0}=6,20 \cdot 10^{-9} A$ $n=2,18$ $R_s=25431 \Omega$	$\alpha=9,47 V^{-1}$ $\beta=3,24 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ $I_0=1,02 \cdot 10^{-8} A$ $R_s=6508 \Omega$	$U_0=1,86 V$ $R_0=989 \Omega$

3.2. Обратные ветви вольт-амперных характеристик

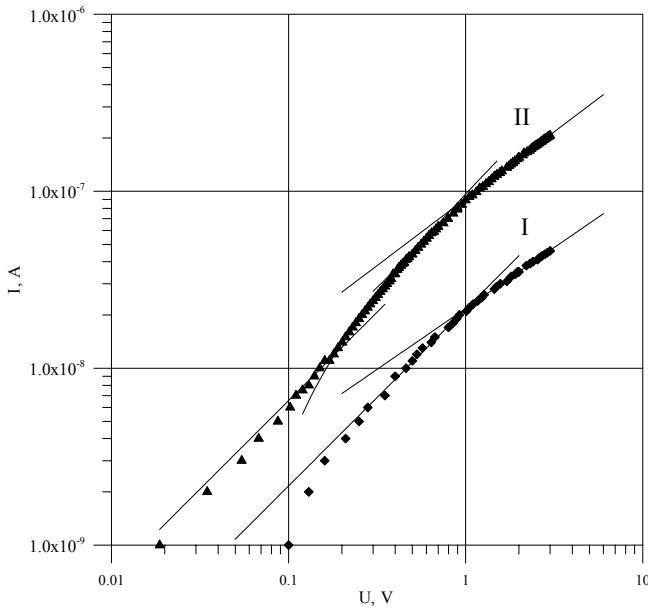


Рис.5. Обратные ветви ВАХ гетероструктур I (♦) и II (▲) в двойном логарифмическом масштабе.

Обратные ветви темновых ВАХ в двойном логарифмическом масштабе представлены на рис.5. В первую очередь обратим внимание, что обратный ток при приложенном напряжении 3 В для II структуры превышает ток при том же смещении структуры I в 4,5 раза, хотя внешний вид обеих зависимостей на первый взгляд очень похож. Для обеих структур обратный ток возрастает с напряжением линейно, а при больших U зависимость становится сублинейной: $I = 2,18 \cdot 10^{-8} U^{0,69}$ для структуры I и $I = 9,0833 \cdot 10^{-8} U^{0,756}$ для структуры II в широком диапазоне изменения напряжения 1,1-3,0 В, что характерно для токов, обусловленных генерационно-рекомбинационными процессами в области пространственного заряда.

3.3. ВАХ гетеропереходов n-Si/фуллерит C₆₀ при освещении

Освещение структур со стороны тонкой пленки фуллерита C₆₀ вызывает рост обратного тока при напряжениях смещения $U = -3$ В и освещенности 5000 Лх в 187 раз для структуры I и в 230

раз для структуры II, вызывая лишь незначительные изменения прямых ветвей ВАХ (рис. 6 и 7). Наличие эффекта пересечения прямых ветвей темновой и световой ВАХ указывает на существование глубоких энергетических уровней, вероятно расположенных на границе раздела фуллерит C₆₀/SiO₂.

При освещении исследуемых структур четко проявляется фотовольтаический эффект (рис. 6 и 7), причем положительная полярность фотонапряжения соответствует слою фуллерита C₆₀ и согласуется с направлением выпрямления. Из рис. 6 и 7 легко определить основные фотоэлектрические параметры исследуемых структур. При сравнительно низкой освещенности 5000 Лх получено: напряжения холостого хода U_{oc} 119 и 180 мВ, плотности тока короткого замыкания J_{sc} 6,74 и 24,23 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ и фактор заполнения FF 0,198 и 0,181 для структур I и II соответственно. Таким образом, применение серебряных фронтальных контактов является более предпочтительным.

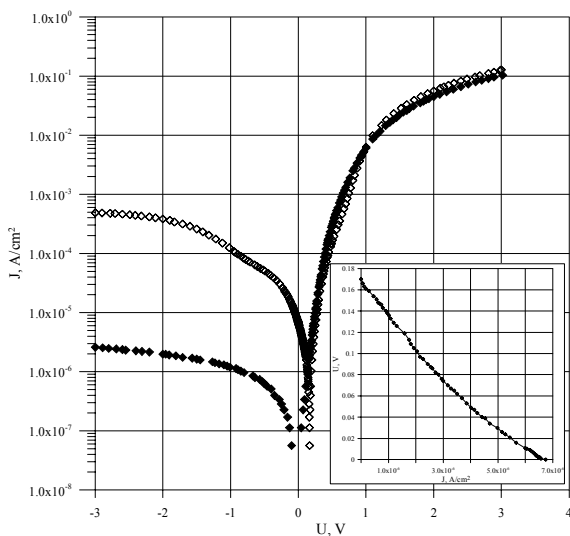


Рис.6. ВАХ изотипного гетероперехода n-Si/фуллерит C₆₀/Al, полученные в темноте (♦) и при освещенности 5000 Лх (◊).

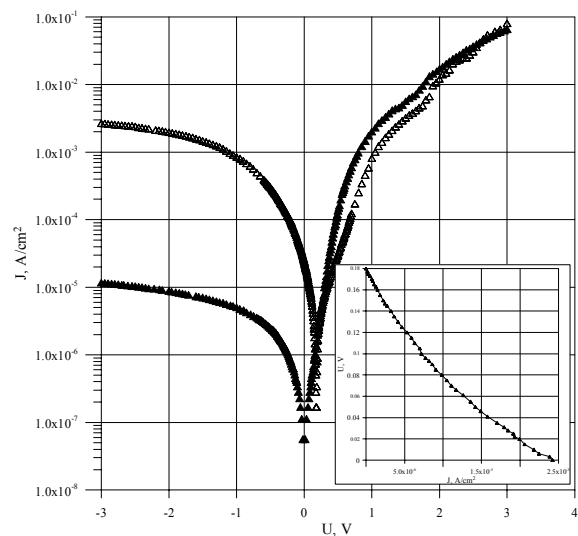


Рис.7. ВАХ изотипного гетероперехода n-Si/фуллерит C₆₀/Ag, полученные в темноте (▲) и при освещенности 5000 Лх (Δ).

Сравнительно низкие значения фотоэлектрических параметров и вогнутость ВАХ в вентиляльном режиме (см. вставки к рис. 6 и 7) связаны, очевидно, с большим последовательным сопротивлением структур, обусловленным в первую очередь большим удельным сопротивлением пленки фуллерита C_{60} ($\rho \sim 10^{10}-10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$). Кроме того, необходимо учитывать, что большая часть падающего света отражается от сплошного металлического фронтального контакта, применяемого в данных исследованиях, поскольку даже тонкие пленки ($d \sim 20 \text{ nm}$) Al или Ag обладают коэффициентом отражения $R \sim 0,8$ [7]. Использование, вместо сплошного, сетчатого контакта или контактной гребенки позволит максимально выявить фотовольтаические параметры исследуемых структур.

Зависимость напряжения холостого хода U_{oc} и плотности тока короткого замыкания J_{sc} от освещенности при $t_{\text{комн}} = 17^\circ\text{C}$ для гетероструктур $n\text{-Si/фуллерит } C_{60}/\text{Al}$ представлена на рис.8. Отметим, что во всем диапазоне освещенности $10^2-7 \cdot 10^4 \text{ Lx}$ плотность тока короткого замыкания следует зависимости $J_{sc} = 1,74 \cdot 10^{-7} E^{0,45}$, а напряжение холостого хода $U_{oc} = 0,022 \cdot \ln(E) - 0,015$.

На вставке рис.8. представлена зависимость напряжения холостого хода U_{oc} от плотности тока короткого замыкания J_{sc} при $t_{\text{комн}} = 17^\circ\text{C}$ для гетероструктур $n\text{-Si(КЭФ-4,5)/фуллерит } C_{60}/\text{Al}$. Из соотношения $V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right)$ были определены $n = 1,94$ и $I_0 = 4,15 \cdot 10^{-9} \text{ A}$, причем диодный коэффициент

практически совпадает, а ток насыщения приблизительно в 3 раза больше значений, определяемых из анализа темновых ВАХ при помощи уравнения (3) (см. таблицу).

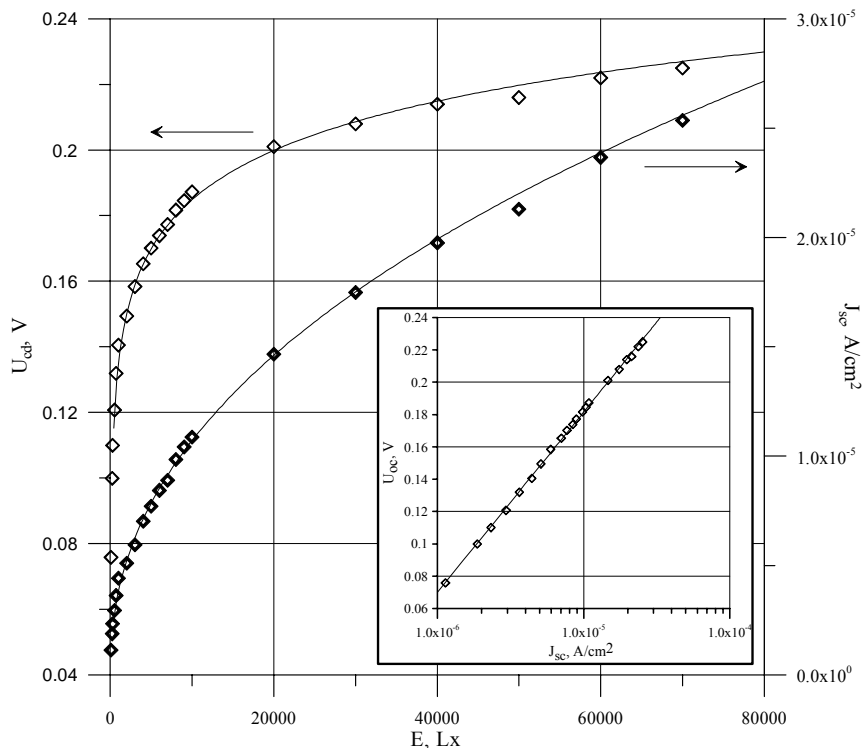


Рис.8. Зависимость плотности тока короткого замыкания J_{sc} (○) и напряжения холостого хода U_{oc} (△) от освещенности для гетероструктур $n\text{-Si/фуллерит } C_{60}/\text{Al}$ (на вставке - зависимость напряжения холостого хода U_{oc} от плотности тока короткого замыкания J_{sc}).

4. Заключение

В работе представлены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств изотипных гетеропереходов $n\text{-Si/фуллерит } C_{60}$. Анализ темновых ВАХ проведен с учетом в эквивалентной схеме гетероперехода последовательного и шунтирующего сопротивлений. Показано, что в области малых напряжений смещений ВАХ определяется генерационно-рекомбинационными процессами в области пространственного заряда, а при дальнейшем повышении напряжения преобладающим становится туннельный или многоступенчатые туннельно-рекомбинационные механизмы прохождения тока.

При освещении исследованных структур проявляется фотовольтаический эффект. Сравнительно низкие значения фотоэлектрических параметров и вогнутость ВАХ в вентильном режиме связаны с большим последовательным сопротивлением структур, обусловленным в первую очередь большим удельным сопротивлением пленки фуллерита C_{60} . Замена фуллерита C_{60} на композитные структуры типа фуллерит C_{60} :металл [8] или фуллерит C_{60} :полупроводник с заметно меньшим удельным сопротивлением, оптимизация конструкции фронтального контакта, применение защитных покрытий, препятствующих взаимодействию фуллерита C_{60} с кислородом и одновременно играющих роль просветляющего покрытия, приведут, по нашему мнению, к существенному улучшению основных фотоэлектрических параметров солнечных элементов на основе гетеропереходов n -Si/фуллерит C_{60} .

Литература:

1. Р.З.Бахтизин, Т.Хашицуме, Щ.-Д.Вонг, Т.Сакурай // УФН. - 1997. - Том 167. - №3. - С.289-307.
2. Т.Л.Макарова, И.Б.Захарова, Т.И.Зубкова, А.Я.Вуль // ФТТ. - 1999. - Том 41. - Вып.2. - С.354-359.
3. К.М. Chen, Y.Q.Jia, S.X.Jint, K.Wu, W.B.Zhao, C.Y.Li, Z.N.Gu and X.H.Zhou // J.Phys.:Condens. Matter. - 1995. - 7 - L201-L207.
4. А.Фаренбрух, Р.Бьюб. Солнечные элементы. Теория и эксперимент. - Москва: Энергоатомиздат, 1987.
5. С.Зи. Физика полупроводниковых приборов. - Москва: Мир, 1984.
6. А.Милнс, Д.Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. - Москва: Мир, 1975.
7. Б.Л.Шарма, Р.Н.Пурохит. Полупроводниковые гетеропереходы. - Москва: Сов. радио, 1979.
8. D.Spoiala. International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” IWFAС-2007, St.-Petersburg, Russia, July 2-6, 2007, Books of Abstracts, P123, page 172.

Prezentat la 20.02.2008