ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 2 (1997) с. 276–278

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 2 (1997) p. 276–278

ПОТЕНЦІЯЛЬНІ БАР'ЄРИ НА МЕЖАХ ПОДІЛУ ОРГАНІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Б. Р. Ціж
Львівська академія ветеринарної медицини ім. С. З. Гжицького
Україна, UA–290010, Львів, вул. Пекарська, 50
(Отримано 2 грудня 1996)

Досліджено потенціяльні бар'єри на межах поділу органічних напівпровідників (ОН) із ряду лінійних поліяценів і фталоціянінів з прозорими електродами SnO_2 і CuJ. Вивчено спектральні залежності фотовольтаїчних властивостей тонкоплівкових сендвіч–структур SnO_2/ОН/CuJ при освітленні з обох боків і проаналізовано їхню кореляцію зі спектрами коефіцієнта оптичного поглинання відповідних ОН. Показано, що кристалічна й енергетична структури тонких плівок ОН суттєво залежать від технологічних умов отримання і впливають на властивості їхніх меж поділу.

Ключові слова: органічний напівпровідник, потенціяльний бар'єр, межа поділу, тонка плівка, фото–ерс.

PACS number(s): 72.40.+w, 78.66.Li

Потенціяльні бар'єри (ПБ) на межах поділу (МП) тонкоплівкових складових багатошарових структур визначають весь комплекс фізичних властивостей таких структур і їхню поведінку під дією різноманітних факторів. Для напівпровідникових гетероструктур важливо знати величину ПБ на МП з електродами і їхній внесок у параметри гетеропереходу. Тому ми досліджували ПБ на МП тонких плівок ОН із ряду лінійних поліяценів і металофталоціянінів з прозорими електродами SnO_2 і CuJ.

Тонкі плівки ОН і верхніх електродів CuJ отримували методом термічного напилення у вакуумі (5–8)$\cdot 10^{-5}$ Па з молібденового випаровувача при швидкостях напилення 0.5–1.0 нм$\cdot$с$^{-1}$ [1, 2]. Нижні електроди SnO_2 були попередньо осаджені хемічним методом піролізу на скляних пластинах.

Для визначення ПБ на МП з ОН ми дослідили спектральні залежності напруги холостого ходу V_{xx} сендвіч–структур SnO_2/ОН/CuJ при освітленні почергово з обох боків. Відомо, що в загальному випадку фото–ерс у напівпровідниках складається з декількох компонентів, головними з яких є дифузійна і бар'єрна складові [3, 4]. Дифузійна фото–ерс, чи фото–ерс Дембера $\phi_д$, має від'ємний знак для напівпровідників p-типу і додатний для напівпровідників n-типу, її спектральна залежність корелює зі спектром коефіцієнта поглинання світла α, а значення $\phi_д$ збільшується зі збільшенням різниці рухливостей електронів і дірок, значення α і квантової ефективності фотоґенерації носіїв струму [5]. Бар'єрна фото–ерс $\phi_б$ виникає, якщо є ПБ, і зумовлена розділенням електронно–діркових пар полем бар'єра. Якщо на МП існує запірний (збіднений) бар'єр, то знак $\phi_б$ збігається зі знаком $\phi_д$, а її величина збільшується зі збільшенням висоти бар'єра і зменшенням концентрації неосновних носіїв струму. У першому наближенні спектральна залежність $\phi_б$ корелює зі спектральною залежністю α, і в більшості випадків є близькою до спектральної залежності фотоструму.

Для всіх сендвіч–структур, ми спостерігали відхилення ВАХ від лінійності (коефіцієнт випрямлення ≤ 8), що свідчить про наявність невеликих (< 0.1 еВ) ПБ і підтверджується тим, що ВАХ стають лінійними при освітленні поліхроматичним світлом. Від'ємний знак на освітлюваній поверхні в області сильного поглинання світла означає, що всі плівки досліджуваних ОН мають p-тип провідності.

Спектральні залежності значень V_{xx} сендвіч–структур SnO_2/ОН/CuJ показані на рисунку. Для порівняння там само зображені спектральні залежності α плівок відповідних ОН. З порівняння цих залежностей для структур з пентаценом (Pn) при освітленні з боку SnO_2 і CuJ (рис. 1, а) випливає, що фото–ерс, яка виникає на МП SnO_2/Pn і Pn/CuJ, приблизно однакова. Деякі розходження у співвідношенні максимумів значень V_{xx} при освітленні з різних боків в області давидівського дублета 1-го синґлетного переходу можна пояснити зміною спектральної залежності α в плівках Pn внаслідок відмінності кристалічної структури (ступеня орієнтації кристалів) з товщиною плівки. Оскільки ріст плівок Pn при температурі підкладки $T_п$=373 K починається з квазіаморфної і закінчується орієнтованою кристалічною фазою, то в значеннях V_{xx} з боку SnO_2 переважає більш інтенсивна b-компонента давидівського дублету 1-го синґлетного переходу, характерна для квазіаморфних плівок Pn, а з боку CuJ спостерігаються типові співвідношення інтенсивностей a- і b-компонент давидівського розщеплення, характерні для орієнтованих кристалічних плівок Pn [6]. Нелінійні, але майже симетричні ВАХ, незмінний знак V_{xx} на її спектральних залежностях і добра кореляція залежностей $V_{xx}(\lambda)$ і $\alpha(\lambda)$ свідчать про перевагу $\phi_б$ над $\phi_д$, наявність приблизно однакових ПБ на МП SnO_2/Pn і Pn/CuJ підтверджують факт фотозбудження носіїв заряду в шарі ОН.

У сендвіч–структурах із фталоціяніном свинцю SnO_2/PbPc/CuJ спостерігалися значні відмінності V_{xx} як за значенням, так і в спектральному розподілі при освітленні з різних боків (рис. 1, б). При освітленні МП CuJ/PbPc V_{xx} має протилежний знак (крива 2 — дзеркальне відображення відносно осі абсцис) і в області сильного поглинання світла за абсолютними значеннями в три–п'ять разів менша від значення V_{xx}, що виникає при освітленні МП SnO_2/PbPc. Спектральна залежність V_{xx} при освітленні з боку SnO_2 корелює зі спектральною залежністю α плівок PbPc, а при освітлені з боку CuJ — навпаки, антикорелює. Ці дані однозначно свідчать, що невеликий запірний вигин зон виникає на МП SnO_2/PbPc. При овітленні з боку CuJ значення V_{xx} пропорційні до $\phi_д$-T$\phi_б^1$, де T — сумарне пропускання шарів PbPc і CuJ; $\phi_б^1$ — бар'єрна фото–ерс, яка виникає на МП SnO_2/PbPc. Це зумовлює зміну знака й антикореляцію V_{xx} і α при освітленні МП CuJ/PbPc. Невеликі відмінності в спектральних залежностях V_{xx} МП SnO_2/PbPc (крива 1 на рис. 1, б) і α (крива 3 на рис. 1, б) можна пояснити, як і для структур з Pn, наявністю менш кристалічно впорядкованої плівки PbPc біля МП SnO_2/PbPc. Це підтверджується більшою кореляцією залежності $V_{xx}(\lambda)$ із спектром поглинання світла плівки PbPc, отриманої при нижчій $T_п$ (крива 4 на рис. 1, б).

Суттєву відмінність у значеннях V_{xx} (до десяти разів) і їхніх спектральних залежностях при освітленні з різних боків ми спостерігали для структур з хлор–алюміній–хлор–фталоціяніном SnO_2/ClAlClPc/CuJ (рис. 1, в). Як і для попередніх структур, при освітленні з боку SnO_2 спостерігається добра кореляція спектральних залежностей значень V_{xx} і α. Ймовірність утворення квазіаморфного шару на МП SnO_2/ClAlClPc суттєво менша, ніж для плівок Pn і PbPc, оскільки значення V_{xx} при освітленні МП SnO_2/ClAlClPc ліпше корелюють зі значеннями α плівки, отриманоє при тій же $T_п$, що і в сендвіч–структурі (373 K — крива 3 на рис. 1, в), ніж з α плівки, отриманої при нижчій $T_п$ (295 K — крива 5 на рис. 1, в). Це означає, що досліджувані нами плівки ClAlClPc за товщиною однорідніші, ніж плівки Pn і PbPc і мають полікристалічну структуру з переважаючою β-модифікацією [7]. Значення V_{xx} при освітленні МП CuJ/ClAlClPc в області сильного поглинання світла плівкою ClAlClPc в п'ять–десять разів менші, ніж значення V_{xx}, які спостерігаються при освітленні з боку SnO_2, а в областях слабкого поглинання — змінюють знак на протилежний. Це доводить, що ПБ на МП ClAlClPc/CuJ набагато менший, ніж на МП SnO_2/ClAlClPc, а співвідношення їхніх висот більше, ніж у структурі з Pn.

Отже, проведені нами вимірювання оптичних властивостей плівок Pn, PbPc і ClAlClPc, а також електрофізичних і фотоелектричних властивостей сендвіч–структур на їхній основі засвідчили, що плівки Pn і PbPc мають неоднорідну за товщиною структуру, починаючи з квазіаморфної біля МП з SnO_2 і закінчуючи полікристалічною, орієнтованою біля МП з CuJ, а плівки ClAlClPc більш однорідні за товщиною. Всі плівки мають p-тип електропровідності і на МП з SnO_2 утворюють невеликий запірний вигин зон до 0,1 еВ. Висота ПБ на МП із CuJ такого ж порядку і дещо менша, ніж на МП SnO_2/ОН, вона зменшується в ряді Pn, ClAlClPc, PbPc. Дослідження і використання тонкоплівкових структур і гетеропереходів на основі ОН засвідчили: ПБ, що виникають на їхній МП із прозорими електродами SnO_2 і CuJ, незначні, їхнім внеском у більшості випадків можна знехтувати.

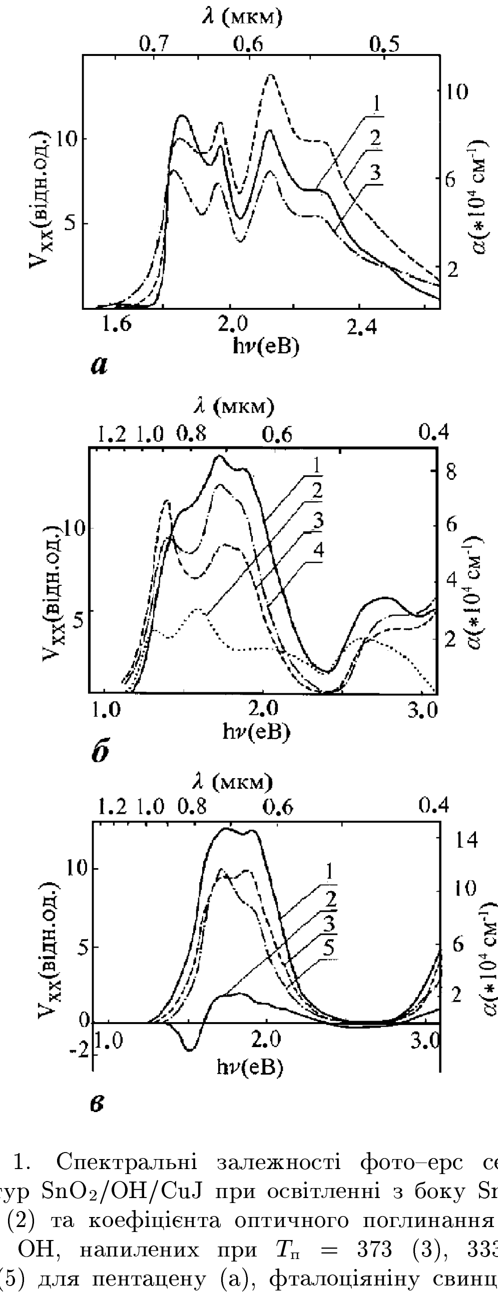

Рис. 1. Спектральні залежності фото–ерс сендвіч–структур SnO_2/ОН/CuJ при освітленні з боку SnO_2 (1) і CuJ (2) та коефіцієнта оптичного поглинання світла плівок ОН, напилених при $T_п$ = 373 (3), 333 (4) і 295 K(5) для пентацену (а), фталоціяніну свинцю (б) і хлор–алюміній–хлор–фталоціяніну (в). Крива 2 на б — дзеркальне відображення відносно осі абсцис.

[1] Я. И. Верцимаха, С. В. Тимофеев, Б. Р. Циж, В. И. Трофимов, Журн. прикл. спектроскопии **53**, 685 (1990).

[2] Б. Р. Циж, Я. И. Верцимаха, А.с.1812895.СССР, (1991).

[3] С. М. Рывкин, *Фотоэлектричиские явления в полупроводниках* (Физматизд, Москва, 1963).

[4] В. И. Ляшенко, В. Г. Литовченко, И. И. Степко, *Электронные явления на поверхности полупроводников* (Наукова думка, Киев,1968).

[5] Я. И. Верцимаха, *Механизмы фотогенерации носителей заряда и энергетическая структура пентацена* (Автореф. дис. канд. физ.–мат.наук, Киев, 1978).

[6] Я. И. Верцимаха, М. В. Курик, Э. А. Силиньш, Л. Ф. Тауре, Изв. АН Латв. ССР. Сер. Физ. и техн. наук **47** (1977).

[7] E. A. Lucia, F. D. Verderame, J. Chem. Phys. **48**, 2674 (1968).

POTENTIAL BARIERS AT ORGANIC SEMICONDUCTOR INTERFACES

B. Tsizh

Lviv Academy of Veterinary Medicine, 50 Pekars'ka Str., Lviv, UA–290010, Ukraine

Potential barriers at interfaces of organic semiconductors (OS) belonging to linear polyacens and ftalocianins with the SnO_2 and CuJ transparent electrodes were studied. Spectral dependencies of thin film SnO_2/OS/CuJ sandwich structures photogalvanic properties at irradiation in turn from both sides were studied and their correlation with optical absorption coefficient spectra in the corresponding OS was analysed. It is shown that crystal and energetic structure of OS thin film depends essentially on the conditions of production and influences the interface properties.