

## ПОВЕРХНЕВА ФОТО-ЕРС СТРУКТУРА Au-C<sub>60</sub>-Si

В.В. КОЗАЧЕНКО,<sup>1</sup> С.В. КОНДРАТЕНКО,<sup>1</sup> Є.Є. МЕЛЬНИЧУК,<sup>1</sup>  
О.І. ДАЦЕНКО,<sup>1</sup> З.Ф. ЦИБРІЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет  
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 01601; e-mail: victorc@univ.kiev.ua)

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників НАН України ім. В.Є. Лашкарьова  
(Просп. Науки, 45, Київ 03028)

УДК 538.9  
©2011

У роботі методами спектроскопії поверхневої фото-ерс, фотолюмінесценції, AFM та FTIR досліджено структуру Au-C<sub>60</sub>-Si. Досліджено також кінетику поверхневої фото-ерс. Показано, що фотолюмінесценція та поверхнева фото-ерс в інтервалі 1,3–1,8 еВ зумовлені оптичними переходами за участі синглетних та триплетних екситонних станів. Встановлено, що генерація поверхневої фото-ерс у структурі Au-C<sub>60</sub>-Si зумовлена просторовим розділенням електронно-діркових пар в плівці C<sub>60</sub>.

### 1. Вступ

Модифікації вуглецю – фулерени різного типу, вуглецеві нанотрубки, фулерити та інші наноструктури знаходять практичне застосування в нанотехнології при розробці нових електронних та оптичних пристроїв. Окремий інтерес становить інтеграція даних матеріалів з традиційною кремнієвою технологією та їх використання як активних елементів новітніх наноелектронних структур. На сьогодні вже існують успішні практичні застосування плівок C<sub>60</sub> у МОН структурах [1–3]. Інтенсивно вивчали електронні та оптичні властивості фулеренів [4]. Вивчення зонної структури C<sub>60</sub> проводили методами спектроскопії оптичного поглинання [5, 6], фотоструму [7, 8] та фотолюмінесценції [9, 10].

Одним з фотоелектричних методів, чутливих як до електронної структури, так і до особливостей транспорту носіїв заряду тонких плівок, є метод поверхневої фото-ерс. Формування сигналу поверхневої фото-ерс, зумовлене зміною контактної різниці потенціалів при освітленні, вимагає як генерації електрон-діркових пар, так і їх просторового розділення. Це дає змогу вивчати електронний спектр плівок та особливості рекомбінації електронно-діркових пар в них.

Метою даної роботи є вивчення особливостей рекомбінації електронно-діркових пар у структурі Au-C<sub>60</sub>-Si-Al.

### 2. Методика експерименту

Досліджувану структуру Au-C<sub>60</sub>-Si-Al формували так. Алюмінієва плівка товщиною 1 мкм осаджувалась на зворотний бік підкладки з кристалічного кремнію (c-Si). На інший полірований бік c-Si підкладки осаджувався шар C<sub>60</sub> товщиною 350 нм. Поверх шару C<sub>60</sub> осаджувався напівпрозорий шар Au товщиною 35 нм. Структуру зразка наведено на рис. 1. Металеві та фулеренові плівки осаджено методом випаровування у вакуумі. Чистота металів, що використовувались для напилення, становила 99,99% (Al чи Au), порошку фулеренів 99,9% C<sub>60</sub>. Тиск в вакуумній камері становив близько 10<sup>-5</sup> Торр. Температура випарника, в якому знаходився порошок C<sub>60</sub>, становила 450 °С, температура підкладки при осадженні залишалась 20 °С. Швидкість осадження C<sub>60</sub> становила 10 нм/с. Товщину шару, що осаджувався, визначали за допомогою каліброваного оптичного датчика. Підкладкою слугувала пасивована кремнієва пластина p-типу, легована бором, що мала питому провідність 7,5 Ом·см.

Фотолюмінесценція плівки C<sub>60</sub>, осадженої на кремнієву підкладку, збуджувалась аргонним лазером ЛГН-402 (λ = 488 нм). Густина потужності збуджуючого випромінювання становила 6 Вт/см<sup>2</sup>. Спектри вимірювались при кімнатній температурі. Інтенсивність спектрів була пропорційна кількості квантів,

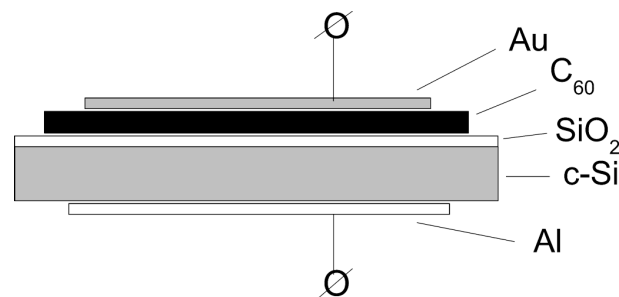


Рис. 1. Структура зразка Au-C<sub>60</sub>-Si-Al

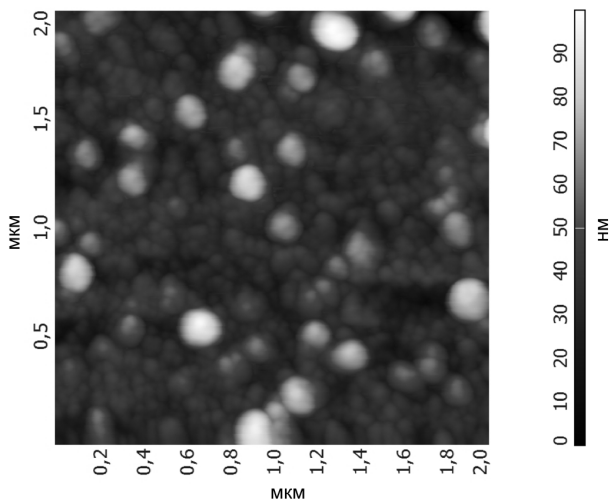


Рис. 2. Топологія поверхні плівки  $C_{60}$

віднесених до одиниці спектрального інтервалу. Спектральна ширина щілини не перевищувала 7 нм.

Інфрачервоні (FTIR) спектри пропускання отримано за допомогою PerkinElmer FT-IR System spectrum BX. Спектри пропускання плівки  $C_{60}$ , осадженої на *c*-Si, отримано перед напиленням шарів Au та Al у процесі формування структури Au- $C_{60}$ -Si-Al.

Дослідження топології поверхні плівки  $C_{60}$  було проведено за допомогою атомного силового мікроскопа (AFM) NT-MDT NTEGRA Prima Scanning Probe Microscope в напівконтактному режимі.

Кінетику фото-ерс досліджували на структурі Au- $C_{60}$ -Si-Al. Збудження відбувалось напівпровідниковими лазерами з різними довжинами хвиль:  $\lambda_1 = 540$  нм,  $\lambda_2 = 650$  нм та  $\lambda_3 = 850$  нм. Потужність випромінювання лазерів становила близько 100 мВт. Живлення лазерів здійснювалось імпульсним струмом прямокутної форми, що генерувався функціональним генератором GFG 8580. Сигнал фото-ерс знімали між шарами Au та Al і реєстрували за допомогою цифрового осцилографа Bordo 221.

### 3. Результати та їх обговорення

З AFM топограми, наведеної на рис. 2, видно, що поверхня плівки  $C_{60}$  містить малі зерна з середнім діаметром близько 70 нм. Визначена середньоквадратична шорсткість поверхні не перевищувала 12 нм. Це свідчить про те, що зерна мають бути кластерами, які являють собою групу нанокристалічних частинок, сформованих ущільненням фулеренових молекул.

На рис. 3 наведено спектр пропускання плівки  $C_{60}$ , яка осаджена на *c*-Si. FTIR-спектри демонструють

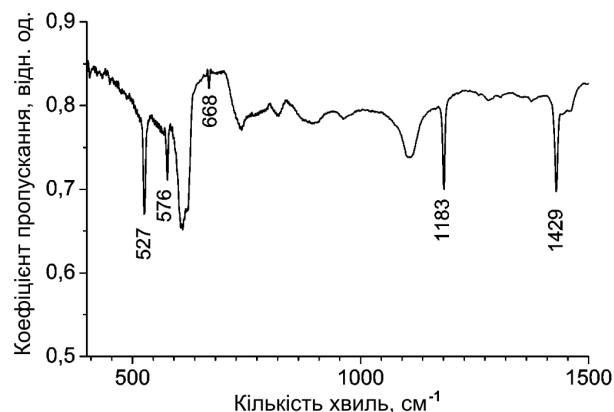


Рис. 3. Спектри пропускання структури  $C_{60}$ -Si

вузькі смуги поглинання на характерних для  $C_{60}$  частотах: 527, 576, 1183 и 1429  $cm^{-1}$ , які зумовлені  $F_{1u}$  коливальною модою.

Таким чином, отримані тонкі плівки  $C_{60}$  на *c*-Si підкладці демонструють характерні для фулеренів оптичні властивості. У FTIR спектрах також присутня лінія 668  $cm^{-1}$ , що характерна для графіту або аморфного вуглецю. Це свідчить про наявність в плівках  $C_{60}$  незначної кількості молекул, що зруйнувались, ймовірно, у процесі напилення.

Плівки фулерена виявили типову фотолюмінесценцію в інтервалі 1,3–1,9 еВ при кімнатній температурі і збудженні  $\lambda = 488$  нм аргоновим лазером. Смуга мала ширину близько 0,32 еВ і складну несиметричну форму, що свідчило про наявність принаймні кількох компонент люмінесценції, внесок яких не розрізнився при кімнатній температурі.

Як відомо, люмінесценція плівок  $C_{60}$  в основному зумовлена синглетними та триплетними екситонами, захопленими кристалічними дефектами [11]. Як наслідок, спостерігають складну смугу люмінесценції з максимумом поблизу 1,69 еВ, яка відповідає емісії з об'єму плівки  $C_{60}$ . Авторами роботи [12, 13] у спектрі люмінесценції  $C_{60}$  при 300 К виокремлено три смуги з максимумами при 1,52, 1,62 та 1,70 еВ. Наявність уширення цих смуг на практиці не дає змоги ідентифікувати електронний спектр тонких плівок  $C_{60}$ , сформованих на *c*-Si, з вимірів фотолюмінесценції.

Складний енергетичний спектр  $C_{60}$  було досліджено методом спектроскопії поверхневої фото-ерс, який виявився більш інформативним у порівнянні з люмінесцентними вимірюваннями і містив характерні для плівок  $C_{60}$  смуги. Спектр Si структури без шару  $C_{60}$  таких смуг не містив.

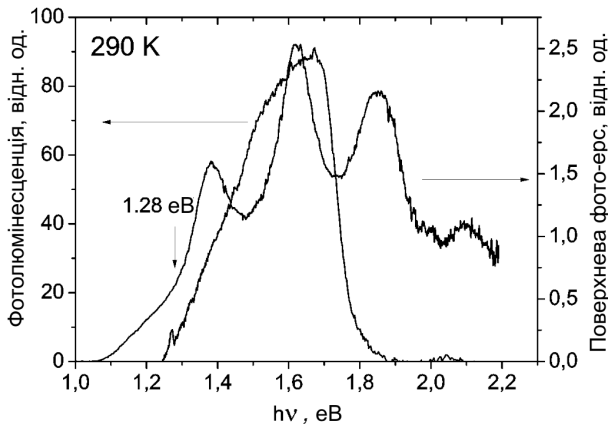


Рис. 4. Спектральні залежності поверхневої фото-ерс та фотолумінесценції структур C<sub>60</sub>-Si при 290 К

Генерація фото-ерс у такій структурі може бути зумовлена такими процесами. По-перше, внаслідок оптичних переходів в C<sub>60</sub> відбувається генерація зв'язаних електронно-діркових пар (екситонів Френкеля). При кімнатній температурі відбувається їх руйнування. Нерівноважні дірки можуть тунелювати в ОПЗ кремнію, поле якого сприяє їх зміщенню у напрямку від освітленої поверхні. Нерівноважні електрони зміщуються у протилежному напрямку, тобто акумулюються. При цьому зменшується величина поверхневого потенціалу. Більш ймовірною причиною спостереження фото-ерс є просторове розділення електронно-діркових пар внутрішнім полем контакту Au-C<sub>60</sub>. На це вказує форма спектрів фото-ерс, зокрема, спостереження фотовідгуку в короткохвильовій області спектра, де переважна кількість квантів поглинається у плівці C<sub>60</sub>. Крім того, це узгоджується з роботою [14], в якій саме досліджувалась кінетика поверхневої фото-ерс плівок C<sub>60</sub>, сформованих на поверхнях металів Au та Pb.

На рис. 4 наведено спектри поверхневої фото-ерс структур C<sub>60</sub>-Si, виміряні при кімнатній температурі. Сигнал в області  $h\nu < 1,28$  eV в основному зумовлений нерівноважними носіями заряду, генерованими в Si підкладці. Поглинання світла плівкою C<sub>60</sub> давало помітний внесок в області  $h\nu > 1,28$  eV. Зокрема піки з максимумами поблизу 1,38, 1,62, 1,9 та 2,1 eV зумовлені особливостями електронного спектра C<sub>60</sub>, а саме внеском забороненого  $h_u \rightarrow t_{1u}$  оптичного переходу та впливом екситонних ефектів. При цьому слід враховувати, що електрон-діркові збудження без перевертання спіну (синглетні екситони) мають більшу енергію у порівнянні з триплетними, які позбавлені обмінної взаємодії.

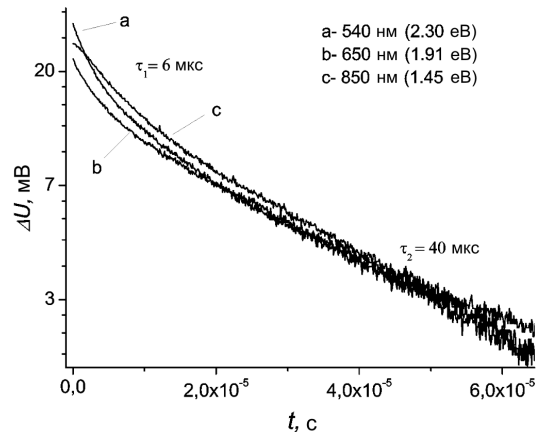


Рис. 5. Кінетика спектрів фото-ерс при збудженні квантами з енергіями 1,45, 1,91 та 2,30 eV

#### 4. Кінетика фото-ерс

Часові залежності сигналу фото-ерс, що збуджувався випромінюванням з різною енергією квантів, наведено на рис. 5. Кінетика сигналу фото-ерс може бути описана залежністю

$$U = U_1 \exp(-t/\tau_1) + U_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

де  $\tau_1 = 6 \pm 1$  мкс,  $\tau_2 = 40 \pm 1$  мкс. Відносний внесок короткочасової компоненти зростає при зменшенні довжини хвилі збуджувального випромінювання. В усіх випадках сигнал фото-ерс був зумовлений в основному просторовим розділенням нерівноважних носіїв заряду, а час життя електронно-діркових пар темпом рекомбінації у плівці C<sub>60</sub>. При збудженні квантами світла з енергією 1,45 eV відбуваються переважно переходи за участі триплетних екситонних станів, які є більш довгоживучими у порівнянні з синглетними. Довготривала компонента з  $\tau = 40$  мкс зумовлена рекомбінацією триплетних екситонів в об'ємі плівки C<sub>60</sub>. Її спостереження може бути також зумовлене розпорядкуванням плівок C<sub>60</sub> та існуванням глибоких пасток.

Відмінність кінетики фото-ерс для різних довжин хвиль спостерігали в області  $\tau < 10$  мкс. При зменшенні довжини хвилі все більша частина випромінювання поглинається в приповерхневому шарі C<sub>60</sub>. При цьому переважно збуджуються синглетні екситони, які мають менший час життя. Збуджені таким способом електронно-діркові пари мають більший темп рекомбінації. Однією з причин є те, що приповерхневий шар містить більшу кількість дефектів, що збільшує ймовірність рекомбінації зв'язаних електронно-діркових пар. Отримані дані узгоджуються з формою спектра

фото-ерс (рис. 4) – зменшенням сигналу фото-ерс в діапазоні  $h\nu > 2,1$  еВ.

## 5. Висновки

Методом спектроскопії поверхневої фото-ерс та фотолюмінесценції визначено електронний спектр структур  $C_{60}$ -Si. Показано, що фотолюмінесценція та поверхнева фото-ерс в інтервалі 1,3–1,8 еВ зумовлена оптичними переходами за участі синглетних та триплетних екситонних станів. Довготривала компонента з  $\tau = 40$  мкс зумовлена триплетними екситонами та їх рекомбінацією в об'ємі плівки  $C_{60}$ . Причиною цього є більша кількість дефектів в приповерхневому шарі плівки  $C_{60}$ . При збільшенні енергії квантів світла відбуваються також переходи за участі синглетних екситонних станів, які є більш короткоживучими у порівнянні з триплетними.

1. D.A. Corley, T. He, and J.M. Tour, *ACS Nano* **4**, 1879 (2010).
2. Th.B. Singh and N.S. Sariciftci, *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 199 (2006).
3. *Springer Handbook of Nanotechnology*, edited by Bharat Bhushan (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2004).
4. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1995).
5. J. Hora, P. Panek, K. Navratil *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 5106 (1996).
6. Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao *et al.*, *Phys. Rev. B* **45**, 14396 (1992).
7. D. Moses, C.H. Lee, B. Kraabel, G. Yu, and V.I. Srdanov, *Synth. Met.* **70**, 1419 (1995).
8. C.H. Lee, G. Yu, D. Moses, and V.I. Srdanov, *Synth. Met.* **70**, 1413 (1995).
9. W. Guss, J. Feldmann, E.O. Gubel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2644 (1994).
10. T. Ohno, K. Matsuishi, and S. Onari, *Solid State Commun.* **101**, 785 (1997).
11. V.V. Kveder, V.D. Negrii, E.A. Shteinman *et al.*, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **86**, 405 (1998).
12. U.D. Venkateswaran, M.G. Schall, Y. Wang, P. Zhou, and P.C. Eklund, *Solid State Commun.* **96**, 951 (1995).

13. U.D. Venkateswaran, D. Sanzi, A.M. Rao, P.C. Eklund, L. Marques, J.-L. Hodeau, and M. Nunez-Regueiro, *Phys. Rev. B* **57**, R3193 (1998).

14. A. Podolian, V. Kozachenko, A. Nadtochiy, N. Borovoy, and O. Korotchenkov, *J. Appl. Phys.* **107**, 093706 (2010).

Одержано 22.10.10

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ФОТО-ЭДС СТРУКТУР Au-C<sub>60</sub>-Si

В.В. Козаченко, С.В. Кондратенко, А.И. Даценко, Е.Е. Мельничук, З.Ф. Цибрий

### Резюме

В работе методами спектроскопии поверхностной фото-эдс, фотолюминесценции, АФМ и FTIR исследовалась структура Au-C<sub>60</sub>-Si. Исследовалась также кинетика поверхностной фото-эдс. Показано, что фотолюминесценция и поверхностная фото-эдс в области 1,3–1,8 эВ обусловлена оптическими переходами при участии синглетных и триплетных екситонных состояний. Установлено, что генерация поверхностной фото-эдс в структуре Au-C<sub>60</sub>-Si обусловлена пространственным разделением электронно-дырочных пар в плёнке C<sub>60</sub>.

## SURFACE PHOTOVOLTAGE OF Au-C<sub>60</sub>-Si STRUCTURES

V.V. Kozachenko<sup>1</sup>, S.V. Kondratenko<sup>1</sup>, O.I. Dacenko<sup>1</sup>, Ye.Ye. Melnichuk<sup>1</sup>, Z.F. Tsibrii<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics (2, Academician Glushkov Ave., Kyiv 01601, Ukraine; e-mail: victorc@univ.kiev.ua),

<sup>2</sup>V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, Nat. Acad. Sci. of Ukraine (45, Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine)

### Summary

The methods of surface photovoltage, photoluminescence, AFM, and FTIR are applied to studying the Au-C<sub>60</sub>-Si structure. The surface photovoltage kinetics was also investigated. It is shown that the photoluminescence and the surface photovoltage in the range 1.3–1.8 eV are caused by optical transitions with participation of singlet and triplet exciton states. It is established that the generation of surface photovoltage in the Au-C<sub>60</sub>-Si structure is caused by the spatial separation of electron-hole pairs in the C<sub>60</sub> film.