

М.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковська, С.В. Мамикін, Д.О. Науменко

## Оптичні і фотоелектричні властивості мікрорельєфних гетероструктур метал-напівпровідник з проміжним шаром фулериту C<sub>60</sub>

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 45, м. Київ, 03028, Україна, e-mail: dmitruk@isp.kiev.ua*

В роботі досліджено оптичні властивості тонких плівок фулериту C<sub>60</sub>, отриманих напиленням у вакуумі на плоску та мікрорельєфну поверхню кремнію та арсеніду галію, в спектральному діапазоні 400-1100 нм. Мікрорельєф поверхні формувався методом хімічного анізотропного травлення монокристалічного напівпровідника. Визначені товщини шарів C<sub>60</sub> та дисперсія їх оптичних параметрів (n, k), що дозволило розрахувати спектри пропускання світла в діодних гетероструктурах Au/C<sub>60</sub>/Si (GaAs) та розрахувати спектри внутрішньої квантової ефективності структур з проміжним шаром C<sub>60</sub> і без нього. Це дозволило виділити внесок фотоелектричного ефекту в шарі C<sub>60</sub> в загальний фотострум структури. Встановлено, що збільшення фотоструму за рахунок текстурування меж поділу в структурах з проміжним шаром перевищує відповідний ефект в структурах без нього. Введення проміжного шару C<sub>60</sub> в мікрорельєфні гетероструктури метал/(Si, GaAs) приводить до збільшення їх фоточутливості в спектральній області, що відповідає фотогенерації носіїв струму в шарі C<sub>60</sub>. Оптимальна товщина активного фулеритового шару визначається характером мікрорельєфу меж поділу.

**Ключові слова:** гетероструктури, фулерен C<sub>60</sub>, тонкі плівки, текстурування поверхні, оптичні параметри, фотострум.

*Стаття постуила до редакції 07.07.2008; прийнята до друку 15.12.2008.*

### Вступ

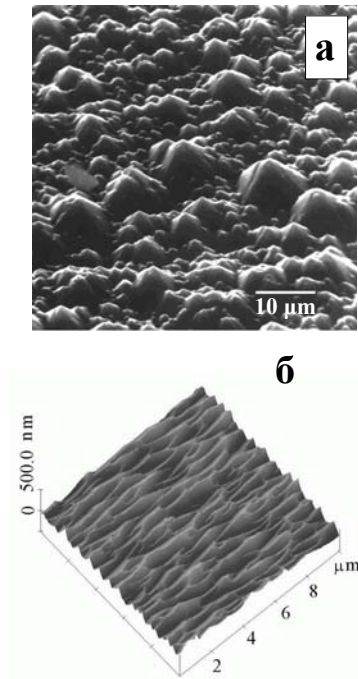
Текстурування фотоприймальної поверхні фотоперетворювачів – ефективний спосіб зменшення оптичних втрат на відбивання в широкому діапазоні довжин хвиль, який активно використовується при розробці високоефективних сонячних елементів [1]. Додаткове збільшення фотоструму в тонкоплівкових гетероструктурах, як показали експериментальні дослідження [2] і теоретичний аналіз [3], може бути досягнуто, якщо мікрорельєфою є не лише пасивна фронтальна поверхня, а також активна границя поділу метал-напівпровідник або p<sup>+</sup>-n гетеро перехід, що здійснює розділення електронно-діркових пар електричним полем потенціального бар'єру. Значний інтерес викликає можливість використання ефекту текстурування в структурах метал-напівпровідник з тонким проміжним шаром фулериту C<sub>60</sub>. Нещодавно нами було заявлено [4], що використання тонкої фулеритової плівки як активного проміжного шару у структурі метал-напівпровідник (Au/Si) призводить до збільшення ефективності фотоперетворення при відповідному виборі технології формування плівки C<sub>60</sub>. Оптичні властивості тонких фулеритових плівок C<sub>60</sub>, напиленних на підкладки Si та GaAs, в основній

області фоточутливості гетероструктур типу Au/C<sub>60</sub>/Si (GaAs) та їх вплив на фотоелектричні характеристики таких структур з плоскими і мікрорельєфними межами поділу і є предметом досліджень даної роботи.

### I. Оптичні властивості тонких фулеритових плівок на напівпровіднику (GaAs, Si)

Досліджувались оптичні властивості структур C<sub>60</sub>/монокристалічний напівпровідник, в яких напівпровідниковою підкладкою були Si або GaAs (100) n-типу із плоскою (хімічно полірованою) і текстурованою (анізотропно травленою) поверхнею. Мікрорельєф поверхні кремнію був отриманий травленням у розчині KOH і мав пірамідальну морфологію (рис. 1а), а поверхня GaAs, отримана травленням в суміші 2HF:2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, мала морфологію типу квазіґратки [2] (рис. 1б).

Перед осадженням C<sub>60</sub> з поверхні підкладок стравлювалась оксидна плівка. Фулеритові плівки наносилися методом термічного випаровування у вакуумі полікристалічного порошку C<sub>60</sub> з танталової



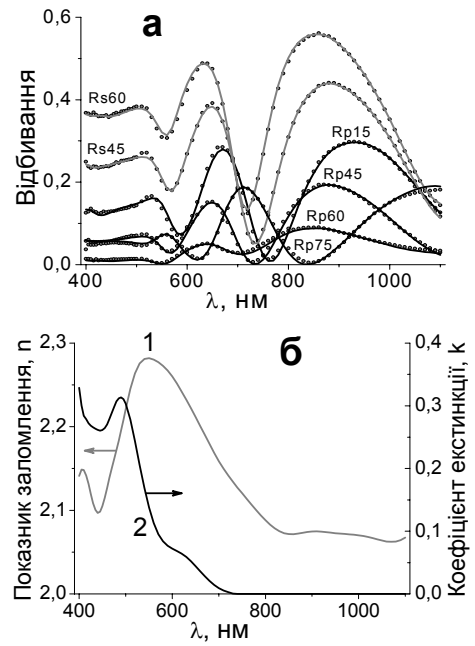
**Рис. 1.** Морфологія мікрорельєфних поверхонь напівпровідникових підкладок n-типу: (а) – кремнію, (б) – арсеніду галію.

ефузійної комірки на підкладки, які не підігрівались. Відомо [5], що при цьому структура утворених кристалітів  $C_{60}$  і наявність у плівці аморфної фази слабо залежать від типу підкладки, а більше від швидкості осадження. У цьому випадку швидкість осадження варіювалася від 100 до 500 нм/хв шляхом зміни відстані між випаровувачем і підкладкою. Товщини отриманих шарів  $C_{60}$  були: 400-500 нм або ~100 нм.

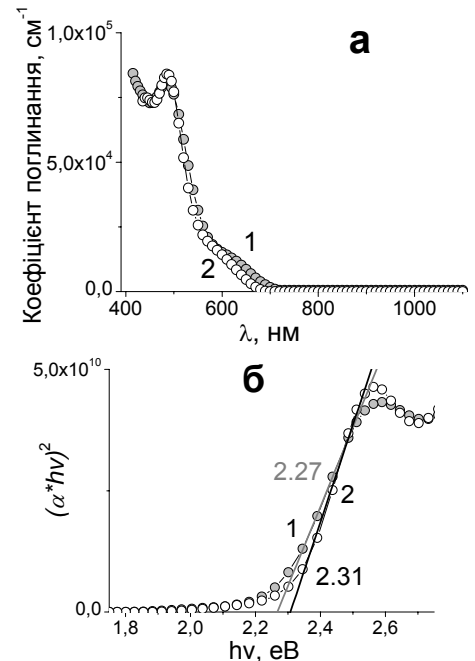
Вимірювались спектри відбивання і пропускання (у випадку скляної підкладки-супутника) р- і s-поляризованого світла при кількох кутах падіння (в межах 15-75°) на структурах  $C_{60}/Si$  (GaAs, скло) (рис. 2а) в актуальному спектральному діапазоні (400-1100 нм). Це дозволило в наступному розв'язати обернену спектроскопічну задачу і визначити товщину осаджених шарів  $C_{60}$ , дисперсію їхніх оптичних параметрів ( $n$ ,  $k$ ) (рис. 2б), а також розрахувати коефіцієнти поглинання ( $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ )

шарів  $C_{60}$  на Si та GaAs.

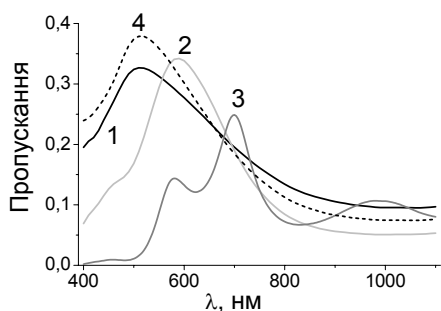
Незначна відмінність для коефіцієнтів поглинання  $C_{60}$  на Si та GaAs (рис. 3а) підтверджує той факт, що властивості плівок, осаджених без підігріву підкладки, слабо залежать від її типу. Твердотільний  $C_{60}$  (фулерит) являє собою прямозонний напівпровідник [7,8]. Це підтверджується залежністю коефіцієнта поглинання від енергії квантів світла в координатах  $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$ , властивих для прямозонних переходів. Лінеаризація цих залежностей на краю поглинання дозволяє визначити положення краю власного поглинання  $C_{60}$ , що становить  $2.31 \pm 0.03$  eV та  $2.27 \pm 0.03$  eV у випадку Si та GaAs підкладки (рис. 3б), відповідно,



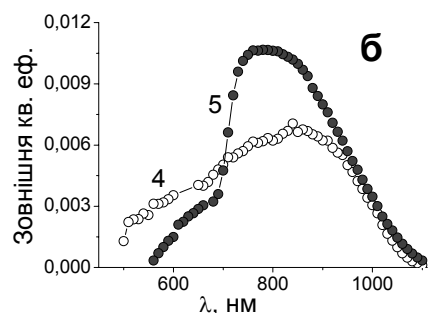
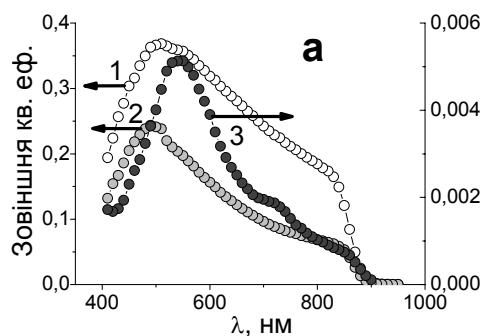
**Рис. 2.** (а) Спектри відбивання р- і s-поляризованого світла при кількох кутах падіння на структурі  $C_{60}/GaAs$  (точки – експериментальні дані, результат розрахунку: суцільні лінії – р-поляризація, пунктир – s-поляризація). (б) Дисперсія показника заломлення  $n$  (крива 1) та коефіцієнта екстинкції  $k$  (крива 2) шару фулериту  $C_{60}$  товщиною 450 нм на GaAs.



**Рис. 3.** (а) Спектральна залежність коефіцієнта поглинання фулеритового шару товщиною 450 нм на GaAs (1) і Si (2). (б) Залежність коефіцієнта поглинання від енергії в координатах  $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$  та визначення краю власного поглинання  $C_{60}$  на GaAs (1) та Si (2) підкладках.



**Рис. 4.** Пропускання світла в напівпровідник (1-3) структур Au/GaAs з плоскими межами поділу без фулеритового шару (1), з шаром C<sub>60</sub> товщиною 100 нм (2), 450 нм (3) та в чистий фулеритовий шар C<sub>60</sub> (4).



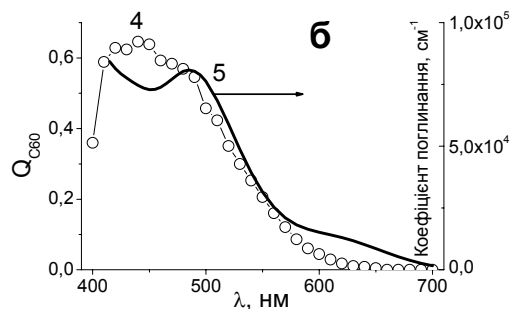
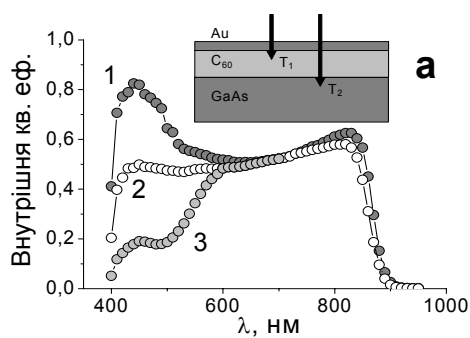
**Рис. 5.** Спектри фотоструму короткого замикання структур Au/GaAs і Au/C<sub>60</sub>/GaAs (а), Au/Si і Au/C<sub>60</sub>/Si (б) із плоскими межами поділу без фулеритового шару (1, 4) і з шаром фулериту товщиною 100 нм (2) та 450 нм (3, 5).

що узгоджується з роботами інших авторів [8].

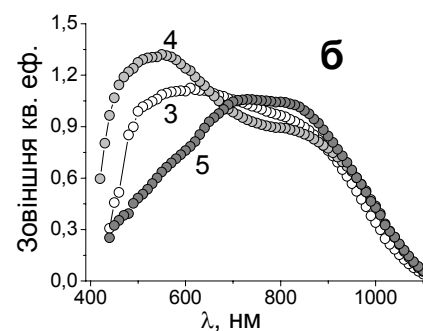
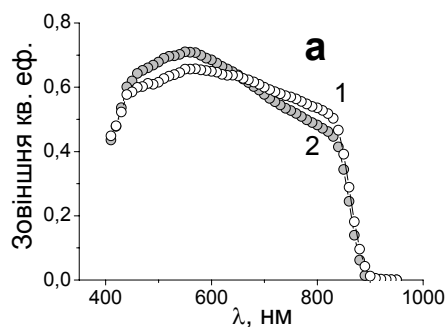
Використовуючи отримані величини оптичних констант був проведений розрахунок пропускання світла в фото активну область структур із плоскими межами поділу (рис. 4), що використалося надалі для обчислення внутрішньої квантової ефективності (тобто числа носіїв струму, що генеруються одним фотоном) і виділення, зокрема, внеску шару C<sub>60</sub> у фотострум.

## II. Фотоелектричні властивості гетероструктур Au/C<sub>60</sub>/(GaAs, Si)

На рис. 5 показано спектри фотоструму короткого замикання структур Au/GaAs і Au/C<sub>60</sub>/GaAs (а), Au/Si і Au/C<sub>60</sub>/Si (б) із плоскими межами поділу. Внаслідок аналізу цих спектрів

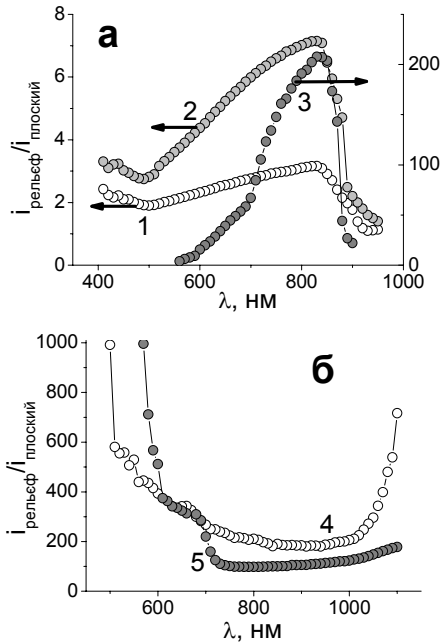


**Рис. 6.** (а) Спектри внутрішньої квантової ефективності  $Q_{C60}$  (1),  $Q_{Au/GaAs}$  (2),  $Q_{Au/GaAs/m}$  в області Б (3). На вставці – схема пропускання світла в структуру. (б) Внесок фулеритового шару у фотострум (4) і спектр власного поглинання фулериту (5).



**Рис. 7.** Спектри фотоструму короткого замикання структур Au/GaAs і Au/C<sub>60</sub>/GaAs (а), Au/Si та Au/C<sub>60</sub>/Si (б) із текстурованими межами поділу без фулеритового шару (1, 3) і з шаром фулериту товщиною 100 нм (2, 4) та 450 нм (5).

отримано: 1) основна величина фотоструму і його спектральна залежність (подібно до [9]) визначаються фотогенерацією носіїв заряду в напівпровіднику (GaAs, Si) і пропусканням світла шарами Au і C<sub>60</sub>, а шар C<sub>60</sub> дає внесок у фотострум



**Рис. 8.** Відносна зміна спектральної залежності фотоструму структур з текстурованими межами поділу в порівнянні із плоскими на кремнієвій (а) та арсенід галієвій (б) підкладках без фулеритового шару (1, 4), з шаром фулериту товщиною 100 нм (2) та 450 нм (3,5).

лише в області власного поглинання фулериту ( $\lambda < 700$  нм); наявність шару C<sub>60</sub> призводить до зміщення максимуму фотоструму, що підтверджується розрахунком спектрів пропускання світла в GaAs з врахуванням вище визначених оптичних параметрів шарів C<sub>60</sub>; 2) у випадку більш товстого шару C<sub>60</sub> величина фотоструму зменшується на 2-3 порядки внаслідок значного збільшення послідовного опору; таким чином, товщина шару C<sub>60</sub>  $\sim 0.45$  мкм для плоских структур надто велика.

Фотострум досліджуваних структур являє собою суму фотострумів, які генеруються у шарі C<sub>60</sub> і в напівпровідниковій підкладці (1). У довгохвильовій області А ( $\lambda > 700$  нм) фотострум обумовлений генерацією носіїв тільки в Si (або GaAs). Це дозволяє в даній області спектра апроксимувати фотострум (внутрішню квантову ефективність) спектром фотоструму структури Au/GaAs (без фулеритового шару (2)).

$$i_{ph} = i_{C_{60}} + i_{GaAs} = Q_{C_{60}} T_1 + Q_{GaAs} T_2 \quad (1)$$

Область

$$A(\lambda > 700; Q_{C_{60}}^{int} = 0)$$

$$Q_A = \frac{i_{ph}}{T_2} = Q_{C_{60}} \frac{T_1}{T_2} + Q_{GaAs} = Q_{GaAs} \leftrightarrow Q_{Au/GaAs} \quad (2)$$

Тоді ж в області поглинання C<sub>60</sub> ( $\lambda < 700$  нм) (Б) внесок GaAs буде ослаблений в  $m = \frac{T_1}{T_2}$  разів у порівнянні зі структурою Au/GaAs (3, 4) (рис. 6а)

$$\text{Область Б}(\lambda < 700; Q_{C_{60}}^{int} \neq 0)$$

$$Q_B = \frac{i_{ph}}{T_1} = Q_{C_{60}} + Q_{GaAs} \frac{T_2}{T_1} \quad (3)$$

$$Q_{GaAs} = \frac{Q_{Au/GaAs}}{m}, \quad \text{де } m = \frac{T_1}{T_2} \quad (4)$$

Це дозволяє визначити внесок C<sub>60</sub> у фотострум поверхнево-бар'єрної структури, представлений у вигляді внутрішньої квантової ефективності, нижче наведеною формулою (5).

$$Q_{C_{60}} = \frac{i_{ph}}{T_1} - \frac{Q_{Au/GaAs}}{m} \quad (5)$$

З рис. 6б видно, що визначений в такий спосіб внесок фулеритового шару у фотострум досліджуваних структур добре корелює зі спектром поглинання фулериту в даній області спектра.

Далі проаналізуємо внесок текстуровання активних меж поділу тонко плівкової поверхнево-бар'єрної структури в її квантову ефективність. На Рис. 7 показані спектри фотоструму для структур з текстурованими межами поділу. Насамперед, слід звернути увагу на значне збільшення зовнішньої квантової ефективності (фотоструму) у порівнянні з плоскими структурами, що у випадку кремнієвих структур з товстим шаром C<sub>60</sub> досягає 2-3 порядків величини. При цьому величина фотоструму структур з тонким шаром C<sub>60</sub> може навіть перевищувати величину фотоструму структур без шару C<sub>60</sub> в певній спектральній області. Слід зазначити, що удаване значення квантової ефективності більше 1 (у випадку Si) свідчить лише про наявність не врахованого латерального фотоелектричного ефекту, тобто зумовлене збиранням фото носіїв заряду, що генеруються поза геометричною площею діода.

Відносно зміну спектральної залежності фотоструму структур з текстурованими межами поділу в порівнянні із плоскими показано на Рис. 8. Для тонких плівок C<sub>60</sub> зміна спектральних характеристик фотоструму структур Au/C<sub>60</sub>/GaAs якісно така ж сама, як і для структур Au/GaAs, проте величина відношення  $i_{\text{рельєф}}/i_{\text{плоский}}$  значно більша. У випадку товстих шарів C<sub>60</sub> характер зміни спектрів фотоструму більш складний, особливо в області поглинання шару C<sub>60</sub> ( $\lambda < 700$  нм).

Враховуючи визначені з експерименту спектральні залежності коефіцієнта поглинання для шарів C<sub>60</sub> на Si та GaAs (Рис. 3а) можна припустити, що збільшення фотоструму структур із проміжним шаром фулериту C<sub>60</sub> внаслідок текстуровання межі поділу обумовлене в основному зміною оптичних властивостей структури - не тільки зменшенням відбивання від фронтальної поверхні, покритої золотом, що практично таке ж саме, як і для структур без C<sub>60</sub>, але і збільшенням пропускання світла шаром C<sub>60</sub>. У випадку товстих шарів C<sub>60</sub> збільшення величини фотоструму визначається зменшенням послідовного опору в структурах з текстурованою межею поділу, що, очевидно, пов'язане з відмінністю морфології шарів C<sub>60</sub>, вирощених на плоскій і текстурованій поверхнях напівпровідника. Ефект текстуровання на довгохвильовому краю фотоструму визначається багаторазовим відбиванням світла

("пастка світла"), а на короткохвильовому краю (Si) зміною омичного опору проміжного шару фулериту  $C_{60}$ . Крім того, цілком можлива зміна висоти бар'єра на межі метал-напівпровідник при осадженні тонкого шару фулериту, а також зміна швидкості граничної рекомбінації нерівноважних пар.

## Висновки

Досліджено оптичні властивості гетероструктур «тонкий шар фулериту  $C_{60}$ /напівпровідник (GaAs, Si)» з плоскою та мікрорельєфною межами поділу. Зі спектрів відбивання поляризованого світла при кількох кутах падіння в діапазоні  $\lambda=400-1100$  нм визначено товщину та оптичні параметри напилених шарів і положення краю власного поглинання  $C_{60}$ , що становить  $2.31\pm 0.03$  еВ і  $2.27\pm 0.03$  еВ для Si та GaAs підкладки, відповідно.

В результаті порівняльного дослідження спектральних фотоелектричних характеристик діодних гетероструктур Au/(GaAs, Si) і Au/ $C_{60}$ /(GaAs, Si) з плоскими і мікрорельєфними межами поділу, отриманими методом хімічного анізотропного травлення поверхні напівпровідника, встановлено, що в структурах з тонким проміжним шаром фулериту  $C_{60}$  збільшення фоточутливості за рахунок

текстурування меж поділу перевищує аналогічний ефект в структурах без такого шару. При оптимальній товщині шару  $C_{60}$  фоточутливість таких структур з текстурованими межами поділу перевищує фоточутливість структур без шару  $C_{60}$  в спектральному діапазоні, що відповідає фотогенерації носіїв струму в  $C_{60}$ . При цьому оптимізацію товщини активного шару  $C_{60}$  необхідно проводити відповідно до вибраного типу мікрорельєфу поверхні неорганічного напівпровідника (GaAs, Si) і його статистично-геометричних параметрів.

*Автори висловлюють вдячність Л.О. Матвеевій за сприяння роботі і обговоренні результатів та Н.В. Котовій за допомогу в приготуванні структур.*

**Дмитрук М.Л.** – завідувач відділу поляритонної оптоелектроніки ІФН НАНУ, доктор фізико-математичних наук, професор;  
**Борковська О.Ю.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Мамикін С.В.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;  
**Науменко Д.О.** – молодший науковий співробітник.

- [1] M.A. Green. *High efficiency Silicon Solar Cells*. Trans. Tech. Publ. (1987).
- [2] N.L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, I.B. Mamontova, S.V. Mamykin. Textured interface as a basis of surface-barrier heterostructure for solar cells application // *Sol. Energy Mater. Solar Cells.*, **60**, pp. 379-390 (2000).
- [3] O.Yu. Borkovskaya, N.L. Dmitruk, V.G. Lyapin, A.V. Sachenko. Computer simulation of the photocurrent collection coefficient in solar cells based on the textured thin-film  $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs heterostructure // *Thin Solid Films.*, **451-452**, pp. 402-407 (2004).
- [4] N.L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, I.B. Mamontova, S.V. Mamykin, D.O. Naumenko, E.V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva), E. Alvarez-Zauco. Effect of  $C_{60}$  interfacial layer on photoelectric characteristics of metal/Si photovoltaic structures // *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Proceedings. Milan*. pp. 575-578 (2007).
- [5] Л.А. Матвеева, В.А. Юхимчук, П.Л. Нелюба, Э.М. Шпилевский, В.И. Хиврич. Радиационная стойкость гетеросистем  $C_{60}/Si$  и  $GeO_x/C_{60}/Si$  // *Углеродные наноструктуры: сб. научных трудов. Минск*. сс. 232-244 (2006).
- [6] A. Richter, R. Ries, K. Szulzewsky, B. Pietzak, R. Smith. The growth mechanisms and morphology of  $C_{60}$  films on different substrates // *Surf. Sci.*, **394**, pp. 201-220 (1997).
- [7] D. Faiman, S. Goren, E.A. Katz, M. Koltun, N. Melnik, A. Shames, S. Shtutina. Structure and optical properties of  $C_{60}$  thin films // *Thin solid films*, **295**, pp. 283-286 (1997).
- [8] V. Mishori, Y. Shapira, A. Belu-Marian, M. Manciu, A. Devenyi. Studies of  $C_{60}$  thin films using surface photovoltage spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* **264**, pp. 163-167 (1997).
- [9] Н.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковская, И.Б. Мамонтова, Д.А. Науменко, Е.В. Басиук, Е. Alvarez-Zauco. Фотоэлектрические свойства диодных структур на основе кремния с химически и фотополимеризованными пленками фуллерена  $C_{60}$ . // *Углеродные наноструктуры: сб. научных трудов. Минск*. сс. 195-200 (2006).

N.L. Dmitruk, O.Yu. Borkovskaya, S.V. Mamykin, D.O. Naumenko

## **Optical and Photoelectric Properties of Microrelief Metal-Semiconductor Heterostructures with Fullerite C<sub>60</sub> Intermediate Layer**

*V.Ye. Lashkaryov Institute for Physics of Semiconductors, National Academy of Sciences of Ukraine, 45 Nauki Prospect, Kyiv, 03028, Ukraine, e-mail: [dmitruk@isp.kiev.ua](mailto:dmitruk@isp.kiev.ua)*

Optical properties of thin fullerite C<sub>60</sub> films obtained by sublimation of C<sub>60</sub> powder in a vacuum on the flat and microrelief silicon and gallium arsenide substrates have been investigated in the 400-1100 nm spectral range. The interface texturing was fabricated by wet chemical anisotropic etching of the semiconductor surface. The C<sub>60</sub> layer thicknesses and their optical parameters (n, k) dispersion were determined, that allowed to calculate the light transmittance spectra in Au/C<sub>60</sub>/Si (GaAs) diode heterostructures, which were taken into account at following analysis of the experimental photosensitivity spectra. Such analysis, based on comparison of the short-circuit photocurrent spectra (external quantum efficiency) and calculation of internal quantum efficiency of structures with intermediate C<sub>60</sub> layer and without it, has allowed to discriminate the contribution of photoeffects in C<sub>60</sub> layer and semiconductor substrate. It has been found, that the increase of photocurrent due to interface texturing in structures with an intermediate fullerite layer exceeds corresponding effect in structures without it. The introduction of C<sub>60</sub> intermediate layer in metal/(Si, GaAs) microrelief heterostructures results in increase of their photosensitivity in the spectral range, which corresponds to current carrier photogeneration in C<sub>60</sub> layer.