

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ АПАРАТУРИ УПРАВЛІННЯ КОРИГУВАННЯМ ЛЕГУЮЧИХ ДОМІШОК ДЛЯ РЕГУЛЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК КОНТАКТУ З ОРГАНІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА РС СТРУКТУР Al/ PCAL/POR-SI/N-SI/ITO I CU/PCCU/POR-SI/ N-SI/ITO

ЗУБКО Є.І., ШВЕЦЬ Є.Я.

Розробляється технологія і апаратура управління процесами коригування легуючих домішок з метою регулювання характеристик додаткового контакту з $PcCu$, $PcAl$ структур $Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO$, $Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO$, за якою виявляється оборотне поглинання кисню зі зміною характеру контакту від омичного до випрямляючого для $Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO$. Для структур $Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO$ коригування характеристик $PcAl$ здійснюють після операцій плазмового травлення в суміші газів Cl_2 і N_2 в плині 2 годин, внаслідок утворення тонкого запорного шару Al_2O_3 .

Ключові слова: кисень, повітря, фталоціанін міді, фталоціанін алюмінію, оборотне поглинання.

Key words: oxygen, air, phtalocianin copper, phtalocianin aluminium, reversible absorption.

Вступ

Для виготовлення електронних приладів з субмікронними розмірами елементів повинні виконуватись технологічні умови високої роздільної здатності в умовах відсутності деградуючого впливу на властивості і розміри плівок, виготовлених з органічних напівпровідників. Також це стосується і їх електричних та електрофізичних параметрів. Тому розвиток технології напівпровідникового виробництва потребує розробки принципово нового технологічного обладнання, що дозволить врахувати особливості органічних напівпровідників і виконувати промислові задачі з виробництва ефективних кремнієвих монокристалічних сонячних елементів на високому рівні.

Ефективність застосування фталоціанінів доведена при використанні даного матеріалу як активного шару CD-R дисків. Також органічний молекулярний напівпровідник застосовується в сонячній енергетиці, як провідник р-типу провідності, який має ККД 2,3 % за інтенсивності $0,14 \text{ мВт/см}^2$ за умов напруги холостого ходу $0,34 \text{ мВ}$ і струму короткого замкнення 27 мА [1,2]. Однак при збільшенні інтенсивності до $5,3 \text{ мВт/см}^2$ ККД падав до 1,1 %.

До переваг металфталоціанінів також слід віднести їх властивості. Це, по-перше, рекордна ступінь очищення для органічного матеріалу порядку $10^{14} - 10^{16}$ атомів домішок в 1 см^3 . По – друге, їх існує досить

велика група, оскільки їх синтезовано 70 різних видів похідних металфталоціанінів, а при заміщенні вуглеводних груп очікується збільшення кількості цих речовин. По-третє, в них відсутня екологічна небезпека, тому ще деякі з них використовуються при фарбуванні одягу. По-четверте, вони мають гарну термічну і хімічну стійкість, адже більшість їх витримують без зміни структури стійкі до температур $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ на повітрі, а в вакуумі – до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ та не взаємодіють з сильними кислотами і основами. По-п'яте, вони легко кристалізуються, сублімуються і мають цікаві оптичні властивості (полоси поглинання при 400 і 700 нм з коефіцієнтами поглинання в розчині $2 \cdot 10^5$) [3,4].

Окрім цих досягнень, металфталоціанін може бути використаний в сонячних елементах як додаткові контактні системи на фронтальній поверхні мікропрофільованого пористого кремнію. Там він формує мережевий контакт, що характеризується малою площею затінення, простотою виготовлення, дешевизною вихідних матеріалів і має прийнятні значення струму розтікання [5].

Але серед багатьох позитивних сторін даного матеріалу існують і мало визначені. До яких слід віднести процеси легування таких матеріалів.

Як відомо з літературних джерел, ймовірність адсорбції металфталоціанінів по величині тиску складає $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$, тобто при впровадженні в середовище зразка тиску $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ для утворення моношару газу на поверхні PcM необхідно лише 4 хвилини. Отже, в умовах високого вакууму поверхневі стани залежать від газової атмосфери. Властивості напівпровідникових контактів визначаються наявністю поверхневих шарів матеріалу і їх поведінкою. Тому концентрації газів легуючих домішок значно впливають на характеристики контакту з органічного напівпровідника, якщо навіть такими газами виступають кисень або повітря [1,3].

1. Постановка задачі

Фотопровідність металфталоціанінів безпосередньо пов'язували з характеристиками поглинання світла, оскільки фталоціанін міді $PcCu$ є напівпровідником р-типу провідності. Однак потім були отримані дані про вплив кисню на фотоелектричні властивості фотоструму. Це пояснювали тим, що фотопровідність MPc корелює з властивістю центрального іона металу утворювати зв'язки в аксиальних напрямках. При цьому дана властивість знижується в ряду $PcZn > PcCu > PcNi$ [4].

Також були проведені дослідження монокристалів $PcPb$ з різною концентрацією легування киснем, для яких були визначені характеристики фотоелектричності. За результатами даної роботи при нагріві до $250 \text{ }^\circ\text{C}$, за умов різних тисків чистого кисню, фотострум збільшувався майже в 100 разів. Аналогічні результати були отримані на монокристалах і тонких плівках $PcCu$, де збільшення фотоструму становило 40 разів. Однак таке збільшення неможливо було пояснити поверхне-

вими ефектами, тому ще модифікація кілець $PcCu$ незначно міняє отримані результати. Було зроблено висновки, що молекули кисню знаходяться не тільки на поверхні, а і в об'ємі матеріалу [1]. Тому дослідження впливу легуючих домішок є неповними і потребують більшої інформації.

Однак визначати електричні властивості молекулярних напівпровідників треба по можливості на монокристалічних зразках в умовах високого вакууму, або виконувати всі процеси регламенту виготовлення плівок в умовах об'єму одного приладу, що необхідно для коректності і відтворюваності результатів досліджень в промислових умовах (рис. 1). Таким чином, процеси пульверизації з розчинів необхідно сумістити з методами легування, відпалу і плазмового травлення.

Для суттєвої зміни електричних властивостей молекулярних напівпровідників металфталоціанінів достатньо досить малої кількості домішок. Існує не так багато фізико-хімічних методів, що дозволяють визначити природу і кількість домішок. Так, шляхом вимірювання струму структур з фталоціанінів можна визначити концентрацію пасток і їх розподіл по енергіях в забороненій зоні.

Як відомо, вплив легуючих домішок змінює енергетичні рівні структури і характер контактів від омичного до випрямляючого. Тому контроль вимірювань потребує цілої низки заходів по дослідженню параметрів. Серед них треба розглянути вольт-амперні та вольт-фарадні характеристики і розрахунки коефіцієнта випрямлення (див. рис. 1):

Вольт-амперні характеристики дозволяють визначити напругу, що відповідає переходу від омичної області до області, в якій струм обмежений просторовим зарядом.

Вольт-фарадні характеристики виявляють закономірність дії напруги на частоті, що впливає на ємність за умов різних температур на плівках. Дані результати можуть бути корисними при розрахунках

ширини бар'єру просторового заряду і визначення концентрації легуючих домішок за цих умов.

Розрахунки коефіцієнта випрямлення залежать від частоти, величини перетвореної електричної енергії і від температури навколишнього середовища, оскільки з підвищенням частоти частина струму відгалужується через внутрішню ємність діода і коефіцієнт випрямлення зменшується. Така ж дія виявляється і при підвищенні температури навколишнього середовища.

Метою дослідження є розробка технології і апаратури управління процесами коригування легуючих домішок кисню та повітря для змінювання характеристик додаткового контакту, виготовленого з органічного напівпровідника Pc , структур $Al/PcAl/ПК/n-Si/ITO$ і $Cu/PcCu/ПК/n-Si/ITO$.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- розробити технологічний процес коригування легування характеристик додаткового контактного шару з органічного напівпровідника $PcCu$, $PcAl$ структур $Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO$ і $Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO$;

- створити технологічно-апаратну схему автоматизованого управління процесами коригування легування характеристик додаткового контактного шару з органічного напівпровідника $PcCu$, $PcAl$ структур $Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO$ і $Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO$;

- дослідити вплив легуючих домішок кисню і повітря на характеристики контакту з органічного напівпровідника $PcCu$, $PcAl$ структур $Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO$ і $Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO$.

2. Модернізація виробничої установки, суміщеної з методами коригування легування структур

Прилади, що застосовуються при легуванні методом іонної імплантації шляхом ступінчатого впровадження в декілька етапів з різною енергією і дозою легування, є найбільш прийнятними за умов легування киснем і

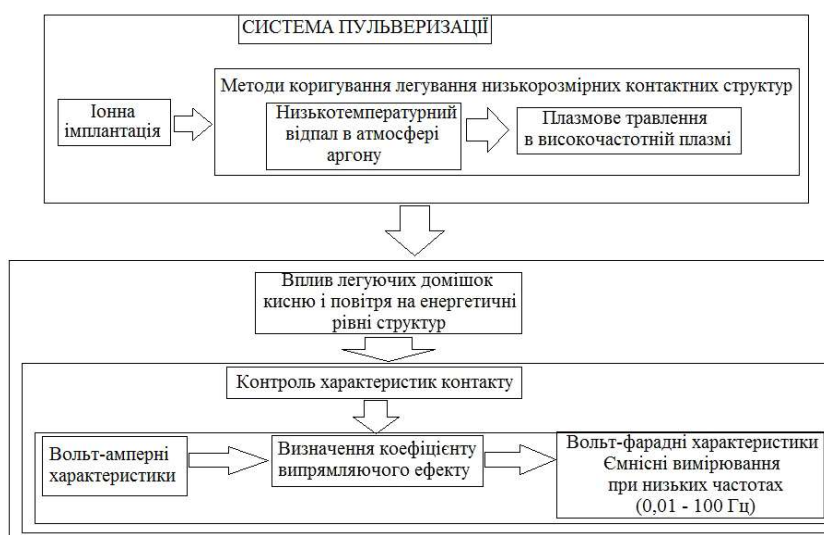


Рис. 1. Технологічна блок – схема коригування легування низькорозмірного контактного шару структури

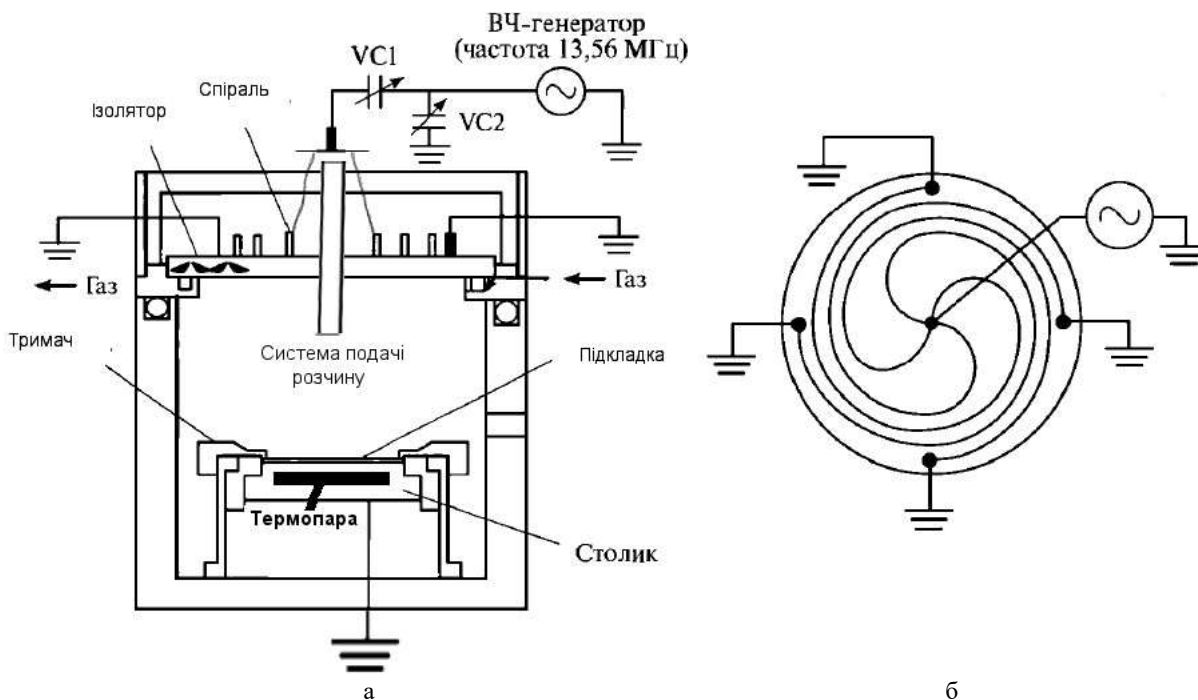


Рис. 2. Удосконалена комірка процесу пульверизації, що включає методи легування, відпалу і плазмового травлення додаткового контактного шару з органічних напівпровідників (а); ТСР-джерело - розробка компанії Matsushita Electric Industrial Co., Ltd (б)

потребують оптимізації процесів. Це пов'язано з особливостями формування низькорозмірних структур, які необхідно формувати в одному об'ємі для запобігання впливу сторонніх домішок.

Також відомо, що зміна характеру для структур Шоттки Au/PcN/Al була здійснена шляхом суміщення з процесами термообробки опромінення іонами електрично неактивних домішок (H, He, N, Ar і ін.) [6,7]. А для вирішення проблеми коригування легування металфталоціанінів, що мають у своєму складі метали, на яких утворюється заборний шар, наприклад, PcAl, в технологічний процес треба ввести метод плазмового травлення.

Тому всі процеси регламенту виготовлення плівок суміщені в одному об'ємі і на рис. 2 представлено удосконалену комірку процесів пульверизації, що включає методи легування, відпалу і плазмового травлення. А на рис. 3 наведено схему автоматизованого управління технологічними процесами формування структури додаткового контактного шару на основі металфталоціанінів з коригуванням легування для потреб сонячної енергетики.

При цьому для мікроструктур з субмікронними розмірами, до яких відноситься додатковий контактний шар з фталоціаніну міді або фталоціаніну алюмінію, найбільш перспективними є іонно-плазмові процеси і прилади, що застосовують резонансні явища в високочастотній плазмі. Вони мають назву «трансформаторно-пов'язаної плазми» (Transformer Coupled Plasma) або «індуктивно-пов'язаної плазми» (Inductively Coupled Plasma). Джерелом такої конструкції стала розробка Matsushita Electric Industrial Co., Ltd на основі ТСР-розряду [7], в якій джерело

ізолювано від плазми діелектричним ізолятором. Така пластина розташована на столику в нижній частині камери під джерелом і кріпиться тримачем. Джерело являє собою багатозаходну спіраль (рис. 2,б), яка в камері утворює високочастотні магнітні поля, що накладаються.

Слід зазначити, що в установках такого типу бомбардування підкладки здійснюється низькоенергетичними частками, що безпечно діють на монокристалічний кремній і не порушують його структури.

3. Розробка автоматизованого комплексу управління технологічними процесами формування структури додаткового контактного шару на основі PcM з коригуванням легування

На рис 3 зображена спрощена схема керування автоматизованим комплексом управління технологічними процесами формування структури додаткового контактного шару із коригуванням легування.

Використання SCADA систем на персональній електронній обчислювальній машині (ПЕОМ) дозволяє вести контроль за системою пульверизації безпосередньо з екрана монітора, встановлювати швидкість осадження плівок, при цьому здійснювати всі дозування (газів – кисню, аргону, хлору, азоту). Також існує можливість використовувати інші гази для процесів відпалу і плазмохімічного травлення для схеми керування автоматизованим комплексом управління технологічними процесами формування структури додаткового контактного шару з коригуванням легування.

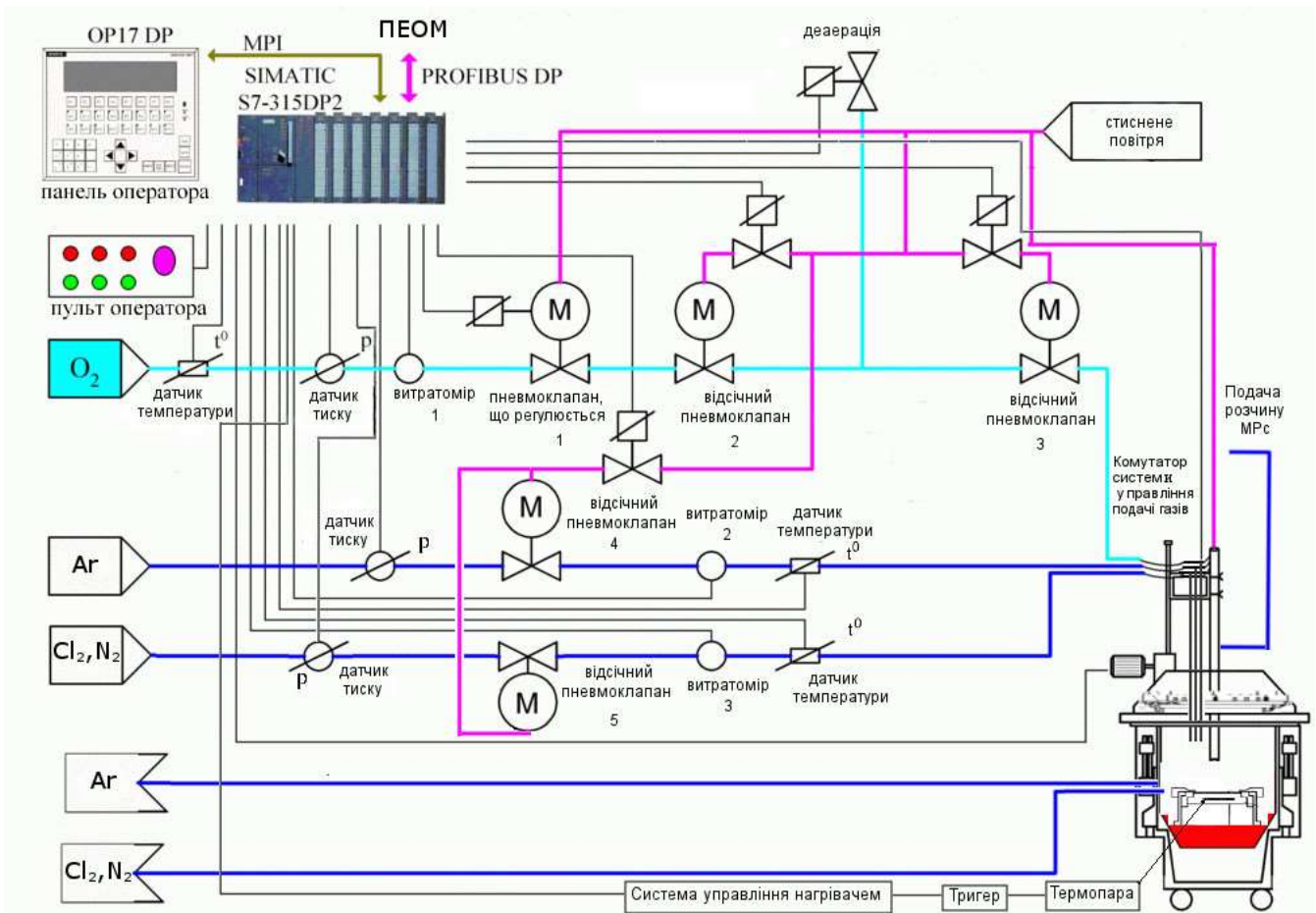


Рис. 3. Схема автоматизованого управління технологічними процесами формування структури додаткового контактного шару на основі металфталоціанінів з коригуванням легування для потреб сонячної енергетики

Відпал зразків здійснюється за умов термообробки термопарою при напуску аргону. При цьому термопара з'єднана з тригером, системою управління нагрівачем і контролером.

Основним вузлом системи керування є контролер фірми SIEMENS S7-315 DP2. Контролер і електроавтоматика розташовані в шафі керування. Система керування забезпечує два режими роботи: автоматичний; ручний (напівавтоматичний). Напівавтоматичний режим (ручний) поєднує в собі ручне керування процесами пульверизації і відпалу структури без участі контролера і частково автоматичне керування подачею кисню, легуючих домішок та домішок травлення. Такі режими обрані з умов безпеки роботи автоматизованого комплексу управління технологічними процесами формування структури додаткового контактного шару з коригуванням легування. В обладнанні є також два режими керування: місцевий (з панелі оператора); дистанційний (із центрального комп'ютера ПЕОМ).

Для керування на автоматизованому комплексі управління технологічними процесами формування структури додаткового контактного шару з коригуванням легування є панель оператора і пульт оператора.

Панель і пульт розташовані на лицьових дверцятах шафи керування. На пульт винесені основні групи кнопок керування:

1. Процеси пульверизації:

- вибір режиму роботи пульверизації: швидкість нанесення плівки, тиск стисненого повітря;
- вибір режиму керування пульверизацією;
- аварійна зупинка процесів пульверизації.

2. Процеси легування:

- включення і вимикання кисню в ручному режимі;
- включення початку подачі кисню в автоматичному режимі і змушена зупинка подачі;
- вибір режиму роботи легування;
- вибір режиму керування легуванням;
- аварійна зупинка процесів легування;

3. Процеси відпалу:

- включення і вимикання аргону в ручному режимі;
- включення початку подачі аргону в автоматичному режимі і змушений останов подачі;
- вибір режиму роботи відпалу структури;
- вибір режиму керування відпалу структури;
- аварійна зупинка процесів відпалу;

4. Процеси плазмового травлення:

- включення і вимикання N_2 або Cl_2 в ручному режимі;

- включення початку подачі N_2 або Cl_2 в автоматичному режимі і змущена зупинка подачі;
- вибір режиму роботи плазмового травлення структури;
- вибір режиму керування плазмового травлення;
- аварійна зупинка процесів плазмового травлення.

Переміщення верхнього люка комірки в автоматичному режимі відбувається при наявності команди включення двигуна з контролера. За відстеженням положення люка стежить пов'язаний з контролером по шині PROFIBUS DP датчик кутового переміщення фірми TR-ELECTRONICS. При досягненні люком заданого положення команда включення двигуна знімається. Положення люка вводиться з панелі оператора. При виборі дистанційного керування положення люка можна задати на комп'ютері. У ручному режимі при натисканні кнопок нагору/униз живлення на двигун подається без участі контролера. Для обмеження області переміщення в крайніх зонах установлені датчики кінцевого положення, які сигналізують свій стан у контролер і блокують подальше переміщення. Люк також має кілька фіксованих положень. При виникненні аварії під час роботи установки він відходить у положення паркування. При ремонті комірки її можна відвести в положення обслуговування. Положення ремонту, паркування й роботи встановлюються налазником. Однак оператор має можливість змінити положення роботи.

Схема має відмінність подачі кисню в ручному і автоматичному режимі. подача кисню в ручному режимі задається процентним співвідношенням відкриття клапана 1. Співвідношення встановлюється налазником системи з панелі оператора або із центрального комп'ютера та не може бути змінено оператором. Оператор включає кисень натисканням кнопки включення кисню в ручному режимі. Процес включення такий. Відкривається клапан 1 у заданому процентному співвідношенні. Клапан деаерації закривається. Відкривається відсічний клапан 2. Перевіряється його стан. Якщо він не пішов в аварію, то відкривається клапан 3 і також відслідковується його стан. Після його вдалого відкриття йде подача кисню у вакуум-камеру. Температуру, тиск, витрату кисню з відповідних датчиків можна спостерігати з панелі оператора або із центрального комп'ютера. Регульований клапан 1 перебуває постійно в одному стані. Відключення подачі кисню спрацьовує при натисканні кнопки зупинки подачі в ручному режимі.

Подача кисню в автоматичному режимі ускладнена. Оператор на панелі або з комп'ютера вводить необхідну витрату кисню і задає час продувки (відповідно до технологічної карти формування контактної сфери). Витрата перелічується щодо поточного тиску і температури кисню із установлених датчиків. Перелічення йде періодично в плинні всього часу дозування. Пропорційно переліченій витраті відкривається регульований клапан 1. Процес включення аналогічний ручно-

му режиму. Включення починається при натисканні оператором кнопки дозування кисню в автоматичному режимі. Під час дозування контролер підтримує витрату за допомогою ПІД регулювання клапана 1. Температуру, тиск, витрату кисню з відповідних датчиків можна спостерігати з панелі оператора або із центрального комп'ютера. Відключення подачі кисню спрацьовує по витіканню часу дозування або примусовою зупинкою дозування.

Важливими є контури подачі газів (N_2 і Cl_2) для плазмохімічного травлення. Клапан N_2 і Cl_2 включається тоді, коли потрібна операція плазмохімічного травлення структури і очищення додаткового контакту від домішок, газів і включень другої фази в процесі пульверизації. Контролер відслідковує процес формування високочастотної плазми при включеній подачі газів, тиск газів і їх витрату. Якщо дані параметри не відповідають закладеним у проект, то система плазмохімічного травлення переходить у режим ремонту. подача газів здійснюватись не буде. Деякі параметри також можуть перервати процес дозування як у ручному, так і в автоматичному режимі.

За допомогою додаткового устаткування контролер відслідковує стан роботи всіх механізмів і вчасно реагує на аварійні режими. Частина аварійних режимів блокують подальшу роботу системи, частина аварій виводиться з позначкою аварійної індикації.

При натисканні аварійного стопа всі клапани закриваються, відключається живлення на всі датчики і керувані механізми, контролер залишається включеним і видає індикацію аварії. Програмне забезпечення контролера та панелі керування дозволяє вести протоколювання аварій, їх видачу на рідкокристалічний екран, перегляд їх за списком, зберігання, введення діалогу з оператором.

За даною схемою було досліджено вплив легуючих домішок кисню на характеристики контакту з органічного напівпровідника $PcCu$ або $PcAl$ для структур $Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO$ і $Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO$.

4. Дослідження впливу легуючих домішок кисню і повітря на характеристики контакту з органічного напівпровідника $PcCu$ або $PcAl$ для структур $Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO$ і $Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO$

Як відомо, власні електричні властивості металфталоціанінів (PcM) реєструються досить рідко. І в області власної провідності заборонена зона металфталоціанінів складає 2 еВ, а при легуванні їх енергії активації зменшуються. Однак слід зазначити, що при температурах вище $140^\circ C$ процес провідності $PcCu$ і $PcAl$ визначається власними властивостями матеріалу за умов відсутності навколишньої газової атмосфери. А при більш низьких температурах на провідність впливає домішковий електронний рівень, що розташований на 0,32 еВ нижче від краю зони провідності.

Гарним критерієм відсутності або наявності легуючих домішок в PcM виступає енергія активації ДЕ. Для її

визначення потрібні вимірювання провідності у плівок РсМ і розв'язок рівняння експотенціальної темпера-

турної залежності провідності: $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{2kT}\right)$.

Як інжектуючий контакт для РсCu було обрано Cu, для РсAl – Al. Даний вибір пов'язаний з появою інжекційної складової з контактів у формі наноструктурованої мережі з міді або алюмінію, осадженої на ПК з фронтальної сторони. До тильної сторони n-Si було осаджено ITO покриття. Таким чином, були створені два металевих електроди з різними роботами виходу ($\Phi_{Cu} = 4,59$ еВ; $\Phi_{Al} = 4,41$ еВ; $\Phi_{ITO} = 3,6$ еВ). Потім проводились вимірювання провідності плівок за різних температур.

Результати розв'язку рівняння і побудови графіка в координатах $\lg \sigma - 1/T$ (рис. 4) і $\Delta E - 1/T$ (рис. 5) дозволили зробити такі висновки. В атмосфері кисню провідність в температурному інтервалі від 40 до 180 °С домішкова, що реєструється прямою лінією без перегибів для зразків ITO/n-Si/por-Si/PcCu/Cu. Енергія активації ΔE нижча від енергії 1,62 еВ, що необхідно для визволення носіїв заряду з кисневого комплексу.

При дослідженні композицій ITO/n-Si/por-Si/PcCu/Cu в умовах повітря при 100 °С виявили перегинання, яке свідчить про перехід від власної провідності при високих температурах. ΔE за величиною 2,14 еВ відповідає генерації власних носіїв заряду.

Таким чином, кисень призводить до переміщення рівня Фермі, який наближається до валентної зони. Слід зауважити, що при збільшенні його концентрації підвищується щільність власних носіїв заряду.

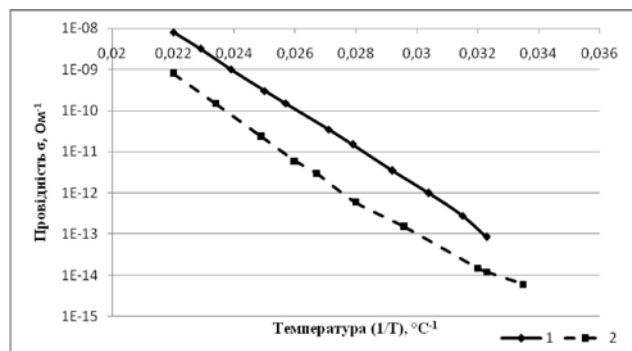


Рис. 4. Залежність $\lg \sigma$ від $1/T$ для композицій ITO/n-Si/por-Si/PcCu/Cu (кисень (2), повітря (1))

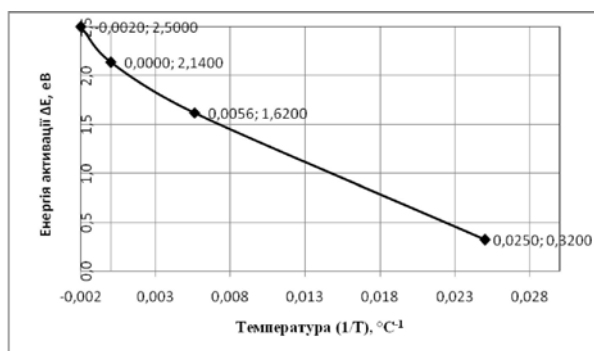


Рис. 5. Залежність ΔE від $1/T$ для композицій ITO/n-Si/por-Si/PcCu/Cu

В питаннях впливу легуючих домішок кисню і повітря на енергетичні рівні структур треба вивчити характер контактів. Композиції Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO і Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO отримані без порушення вакууму на всіх стадіях виготовлення і вимірювання, тому вони мають омичний характер контактів. Величина вакууму складала $10^{-7} - 10^{-8}$ мм рт. ст. Слід зауважити, що шари РсAl і РсCu не відпалені і мають полікристалічну морфологію поверхні р-типу провідності. ВАХ таких структур майже зовсім симетрична, хоча металеві електроди мають різні роботи виходу. На рис. 6 залежності $\lg I$ від $\lg U$ для зразків Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO в області низьких напруг (± 2 В) мають вид прямих ліній, нахил яких становить 1,2 – 1,5

($I \approx U^n$, $n = 1,2 - 1,5$). Тому структура утворює омичні контакти і вони не обмежують провідність системи. Струм, що проходить крізь структуру Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO при більш високих напругах ($|U| > 3 - 5$ В), обмежений просторовим зарядом. Але параметр n збільшується до 3, хоча графік $\lg I$ від $\lg U$ лишається лінійним. Це пояснюється утворенням ізолюючого шару Al_2O_3 на поверхні контактної системи. Отже, легування киснем коригує характер контакту з органічного напівпровідника.

Для приладової композиції Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO рекомендується коригування характеристик РсAl, яке здійснюють після операцій плазмового травлення в суміші газів Cl_2 і N_2 протягом 2-х годин, внаслідок утворення тонкого запорного шару Al_2O_3

Зовсім інша картина спостерігається для зразків Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO. Як для позитивного зміщення, так і для негативного електричні характеристики незмінні.

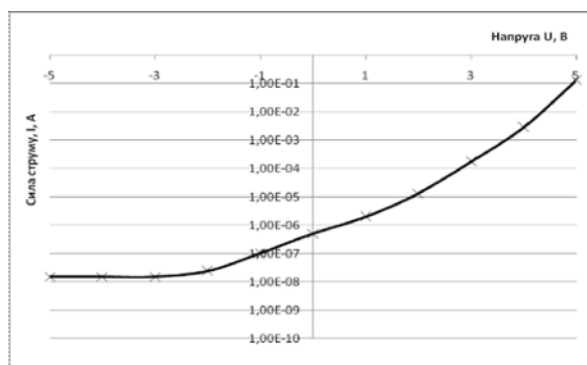


Рис.6. ВАХ композицій Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO, що не відпалені і виготовлені в умовах вакууму

Коригування характеристик РсAl здійснюють після операцій плазмового травлення в суміші газів Cl_2 і N_2 в плинні 2 годин, внаслідок очищення поверхні від забруднюючих домішок з розчинів пульверизації і утворення тонкого запорного шару Al_2O_3 . Далі за умов відпалу зразків при температурах 100 °С і 200 °С, а також дії кисню бачимо випрямляючий ефект. Легування киснем структури виконувалось шляхом витримання плівок РсAl і РсCu протягом 2-х годин в установці, що були осаджені методом пульверизації на ПК. Таким чином, дія кисню на структурах Al/PcAl/

por-Si/n-Si/ITO приводить до сильного випрямляючого ефекту ($r_{\text{випр.}} = 16000$ при $\pm 1,6$ В) у порівнянні з відповідним значенням подібних структур, що не були відпалені і виготовлені без порушення вакууму ($r_{\text{випр.}} = 1,2$).

Результати ВАХ даних структур наведені на рис. 7.

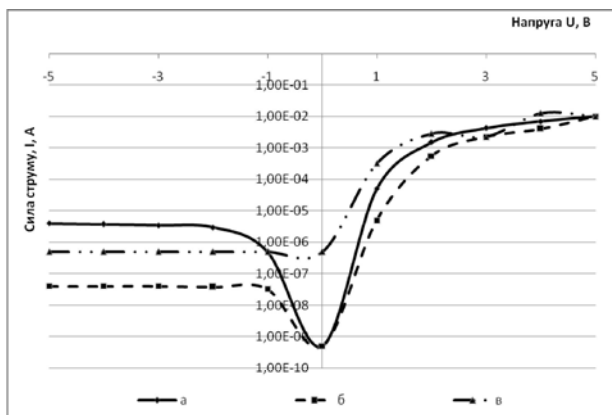


Рис. 7. ВАХ композицій Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO за умов відпалу зразків при температурах 100°C (в) і 250°C (світлова ВАХ - а, темнова ВАХ - б) та дії кисню (протягом 2-х годин)

З даного зображення бачимо, що при фіксованій напрузі темновий струм менший, ніж світловий за прикладеною позитивною напругою до електрода, що містить основний Al і додатковий контакт з PcAl (світлова ВАХ і темнова ВАХ для зразків Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO, які були відпалені при 200°C). Це може означати, що біля двох металевих електродів пастки розподілені несиметрично. Отже, випрямляюча дія структури пояснюється тим, що на поверхнях поділу з двома металевими електродами виникає неоднакова концентрація кисню.

Аналіз прямих гілок виявляє базовий опір шару ПК, що є досить високим, і коефіцієнт неідеальності при невеликих зміщеннях становить $n = 2 - 3$. Слід зазначити, що світлова ВАХ має типово фотодіодний характер, оскільки відношення струмів на світлі і в темноті складає 2 - 3 порядки при декількох вольтах запорного зміщення за величиною. Але фотострум нарощується досить повільно при збільшенні зворотного зміщення. Знак напруги холостого ходу відповідає збідненому вигину зон n-Si і складає 0,25 - 0,3 В.

При цьому зразок Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO, який був відпалений при 100°C, має ознаки м'якого пробною гетеропереходу, де за невеликою ділянкою насичення впливає ділянка різкого збільшення струму.

Природа центрального атому металу досить суттєво впливає на чутливість до дії кисню. Це особливо стосується структур Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO. Були проведені дослідження, в яких зразок Cu/PcCu/ПК/n-Si/ITO витримували в атмосфері чистого кисню при 150 °C протягом 5 годин.

Відповідно до класичної моделі область просторового заряду утворюється за рахунок іонізованих домішок у напівпровіднику поблизу одного з контактів. Область

просторового заряду приводить до появи випрямляючого ефекту, який визначається з ВАХ. Тому для зразків, які були виготовлені за даними умовами, отримали ВАХ, що характеризуються випрямляючими властивостями контактів. Потім ту саму композицію відпалювали в аргоні при 150 °C впродовж 30 хвилин. Були виміряні ВАХ, які показують омичний ефект структури (рис. 8). Хоча опір тонкої плівки понизився, але випрямляючої дії не реєструвалось. Ці нові дані доказують те, що композиції властиве зворотне поглинання кисню і його вивільнення. Таким чином, з'явилась можливість регулювати і контролювати дію легуючої домішки в композиції, що дозволяє молекулярний органічний напівпровідник фталоціанін міді.

Але зворотне поглинання легуючої домішки - кисню відсутнє для композицій Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO. Це наслідки формування тонкого запорного шару Al₂O₃ на поверхні фталоціанінів алюмінію.

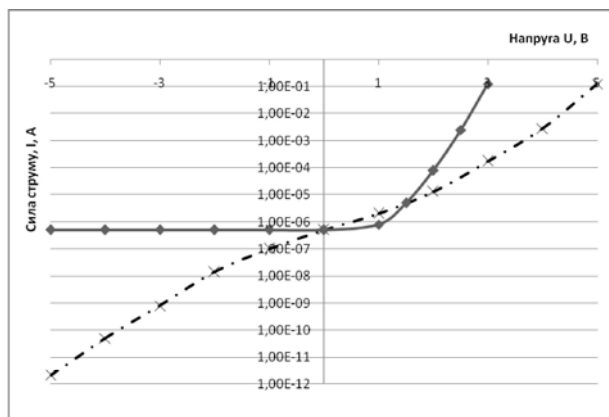


Рис. 8. Десорбція кисню з поверхні PcCu композиції ITO/n-Si/por-Si/PcCu/Cu

Легування PcCu і PcAl можливе при застосуванні галогенів. Бром і йод є сильнішими окиснювачами, ніж кисень і повітря. Це пов'язано з відновлювальним потенціалом по відношенню до нормального водневого електрода, який дорівнює -0,56 В. Розгляд даного питання важливий з точки зору використання броду в процесах електролітичного анодування, тому що він лишається на поверхні як продукт електролітичного анодування і може впливати на термічне окислення фталоціанінів.

Отже, по-перше, присутність кисню стабілізує область просторового заряду. По-друге, шар просторового заряду в органічному матеріалі утворюється безумовно. Він формується після іонізації комплексів PcM, O₂. Але заряди, що виникли при цьому, надійно захоплені пастками. Однак ВАХ можуть відрізнитись від контактів Шоттки. Вплив такого механізму треба виключити. Для цього необхідно провести ємнісні вимірювання.

Як відомо, ємність визначається осцилюючою напругою на частоті вимірювань, що розподіляються до контакту. А якщо носії заряду надійно захоплені пастками, то високочастотна напруга не діє на них. Таким

чином, слід проводити вимірювання при низьких частотах (0,01 – 100 Гц).

Виявлено, що при температурі $\sim -100^\circ\text{C}$ в структурах Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO при частоті зовнішнього поля 1 Гц ємність не залежить від напруги (рис. 9). Тільки при температурі 20°C напруга починає діяти на ємність. Отримані результати, за якими при цій температурі ширина бар'єру для структур Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO складає 80 – 200 Е, а концентрація іонізованих домішок становить $2 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Дана концентрація відповідає одному акцептору на $10^2 - 10^3$ молекул PcAl. Також ємнісні вимірювання підтвердили, що кисень бере участь в утворенні бар'єру Шоттки.

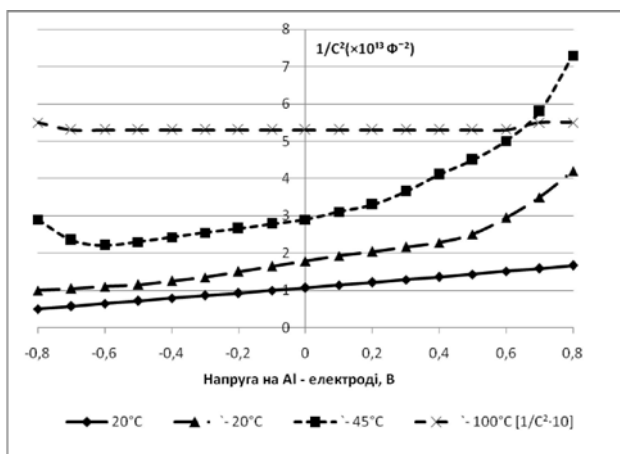


Рис. 9. Ємнісні вимірювання композиції Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO

Таким чином, в структурах Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO і Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO спостерігалось зниження питомого опору поверхні плівок фталоціанінів на декілька порядків, що було пов'язано з дією легуючої домішки. Також для всіх структур, що були піддані дії кисню, спостерігався високий коефіцієнт випрямлення 20 – 80 при нарузі $\pm 0,5 \text{ В}$, що підтверджується ВАХ і ВФХ. В той же час композиції, які були виготовлені у вакуумі, мали омичні характеристики контактів.

Висновки

1. Доповнено наукові дані про коригування легуючими домішками характеристик контактів Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO, Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO, сформованих методом пульверизації з металфталоціанінів. Зокрема, виявлено зворотне поглинання кисню і його вивільнення для структур ITO/n-Si/por-Si/PcCu/Cu, що реєструвалось зміною форми світлової ВАХ від омичного характеру до випрямляючого. Для структур Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO зворотне вивільнення кисню не виявлено, що пояснюється утворенням шару Al_2O_3 і утворенням області просторового заряду 80 – 200 Е за концентрацією іонізованих домішок $2 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ що відповідає одному акцептору на $10^2 - 10^3$ молекул PcAl.

2. Розроблено технологію коригування легуючою домішкою кисню характеру додаткового контакту з PcCu, PcAl для структур Cu/PcCu/por-Si/n-Si/ITO, Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO, за якою для приладової композиції Al/PcAl/por-Si/n-Si/ITO коригування характеристик PcAl здійснюють після операцій плазмового травлення в суміші газів Cl_2 і N_2 протягом 2-х годин та відпалу зразка при 200°C і дії кисню.

3. Удосконалено апаратуру управління процесами легування киснем, яка відрізняється від існуючих тим, що вона інтегрована в процес формування додаткових низькорозмірних контактних систем СЕ і коригує концентрацію кисню, використовуючи методи іонної імплантації, відпалу і плазмового травлення, та здійснює контроль вимірювання за алгоритмом.

Автори роботи щиро вдячні за надані кошти гранта Президента України для обдарованої молоді на 2008 р. за проектом “Створення тонких плівок для сонячних батарей на основі дешевих органічних напівпровідників з високим рівнем коефіцієнта корисної дії”.

Література: 1. Simon J., Andre J. J. Molecular semiconductors; Lehn J.M.; Rees C.W. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 344 p. 2. Юрпе Т. А., Рудая Л. И., Климова Н. В., Шаманин В. В. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, № 7. С. 835 - 843. 3. Пахомов Л. Г., Леонов Е. С. Пленочные структуры на основе органических полупроводников // Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Физико-химические основы нанотехнологий». Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 2007. 79 с. 4. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. 696 с. 5. Зубко Є. І. Спосіб виготовлення контактного шару на антивідбиттєвому покритті сонячного елемента. Патентна корисна модель № 67830. Україна, Опубл. 12.03.2012. Бюл. № 5, С. 4. 6. Wright J. D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // Progr. Surf. Sci. 1989. № 31. P. 1-60. 7. Галлерин В. А., Данилкин Е. В., Мочалов А. И. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях // Учебное пособие. М.: Бинум, Лаборатория знаний, 2013. 283 с.

Поступила в редколлегию 12.05.2015

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Оксанич А.П.

Зубко Євгенія Іванівна, пров. спец. кафедри мікроелектронних інформаційних систем Запорізької державної інженерної академії. Наукові інтереси: технологія виготовлення, дослідження і моделювання низькорозмірних структур для потреб фотовольтаїки і сенсорики. Адреса: Україна, 69000, Запоріжжя, вул. Добролюбова, 22, тел.: (061) 2393987. Email: evgeniya-zubko@mail.ru

Швець Євген Якович, канд. техн. наук., професор, в. о. ректора Запорізької державної інженерної академії. Наукові інтереси: методи дослідження параметрів сонячних елементів. Адреса: Україна, 69000, Запоріжжя, вул. Добролюбова, 22, тел.: (061) 2393987. Email: evgeniya-zubko@mail.ru