

Алиджанов Э.К.

(начальник отдела СЗМ Института микро- и нанотехнологий ОГУ, кандидат физико-математических наук),

Лантух Ю.Д.

(начальник отдела Института микро- и нанотехнологий ОГУ),

Летута С.Н.

(проректор по научной работе ОГУ, доктор физико-математических наук, доцент),

Пашкевич С.Н.

(директор Института микро- и нанотехнологий ОГУ, кандидат физико-математических наук, доцент)

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ ПОВЕРХНОСТНАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ GaAs

Приведены результаты экспериментальных исследований оптических, транспортных свойств и фотопроводимости поверхности арсенида галлия, покрытой пленкой трифенилметанового (кристаллический фиолетовый) и ксантенового (флуоресцеин) красителей. Для кристаллического фиолетового обнаружен эффект фотосенсибилизации в спектральной области, не совпадающей с полосой собственного поглощения красителя. Обсуждаются возможные механизмы спектральной сенсибилизации поверхности полупроводника.

Повышенный интерес к исследованию электрофизических свойств тонких органических пленок, осажденных на металлические и полупроводниковые подложки [1-3], связан с перспективами использования этих систем в различных электронных устройствах [4]. В работе [5] показана возможность создания высокоэффективных фотодиодов и солнечных элементов на основе сенсибилизированной пленками фталоцианина меди или перилентетракарбоксила диангидрида поверхности кремния. Актуальность исследований систем полупроводник – органический краситель также связана с возможностью целенаправленного управления свойствами поверхности полупроводника (адсорбционных комплексов и поверхностных электронных состояний) путем использования эффекта переноса энергии между адсорбированными молекулами-сенсибилизаторами и поверхностью.

В настоящей работе представлены результаты исследований оптических и транспортных свойств, а также фотопроводимости поверхности GaAs, покрытой пленкой трифенилметанового (кристаллический фиолетовый, далее КФ) и ксантенового (флуоресцеин) красителей.

Образцы и методика измерений

Для приготовления образцов нами использовались пластины GaAs *n*-типа толщиной ~1 мм, легированные кремнием с концентрацией примеси доноров $\sim 10^{16} \text{см}^{-3}$. Образцы перед нанесением пленок кипятились в дистиллированной воде и промывались этиловым спиртом.

Исследуемые пленки на пластинах формировались методом полива спиртовых растворов красителей с концентрациями в диапазоне $10^{-6} - 10^{-3} \text{М}$ с последующим высушиванием на воздухе.

Структура поверхности осажденных пленок красителей контролировалась методом сканирующей зондовой микроскопии в атомно-силовой моде (АСМ) микроскопа СММ-2000Т («ЗАО КПД», г. Зеленоград).

При измерении фотопроводимости образцы GaAs имели размеры $15 \times 5 \text{мм}^2$, а токоподвод к ним осуществлялся двумя посеребренными контактами прижимного типа со стороны, возбуждаемой светом. Омичность контактов проверялась снятием вольт-амперной характеристики в отсутствие фотовозбуждения.

Источником фотовозбуждения служила оптическая система, состоящая из лампы накаливания КГМ-100, конденсорного устройства, оптоволоконного световода и монохроматора ЛМ-3 («Люмэкс», С.-Петербург), сопряженного с персональным компьютером. Система обеспечивала монохроматический ($\Delta\lambda = 5 \text{нм}$) поток интенсивностью $\sim 10^{17}$ фотонов/с.

Измерения проводимости образцов осуществлялись в мостовой схеме на постоянном токе. В одно плечо моста включался исследуемый образец, а в диагональ – электрометрический усилитель У5-6, сопряженный с модулем аналого-цифрового 12-разрядного преобразователя (АЦП), связанного с компьютером через последовательный порт. При измерении фотопроводимости приложенные к образцу напряжения не превышали 1,5 В.

Для удобства обработки экспериментальных результатов все полученные спектральные зависимости фототока нормировались по максимальному значению на единицу.

Спектры поглощения спиртовых растворов красителей, а также их пленок, нанесенных на поверхность стекла, регистрировались на авто-

матизированной универсальной установке, собранной на базе монохроматора МДР-41 с контроллером «Unispec» («ЛОМО», С.-Петербург). Оптическое качество поверхности пленок на твердых подложках контролировалось методами атомно-силовой микроскопии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показан типичный участок (скан) поверхности образцов, изученных в настоящей работе. Детальное изучение профиля скана показало, что пленка красителя образует сплошное покрытие толщиной 20-50 нм, которое сформировано из микрокристаллов с попе-

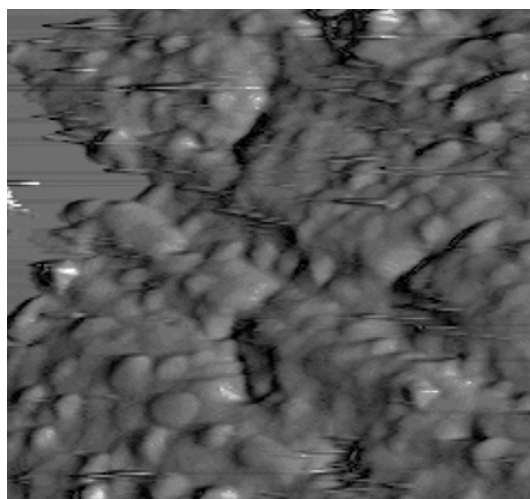


Рисунок 1. Скан (5x5 мкм) поверхности тонкой пленки кристаллического фиолетового.

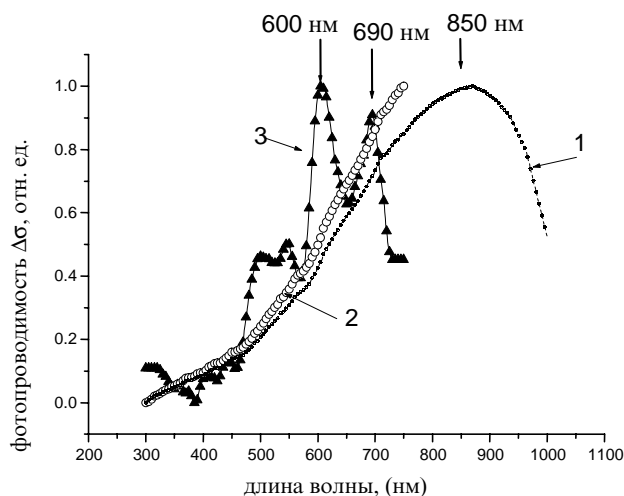


Рисунок 2. Зависимость поверхностной фотопроводимости GaAs от длины волны. (1) - литературные данные; (2) - экспериментальная кривая; (3) - производная кривой фотопроводимости $ds/d\lambda$.

речными размерами 50-100 нм, что позволяет пренебречь эффектами рассеяния света на неоднородностях.

Темновое сопротивление чистых образцов арсенида галлия составляло 2-3 МОм и уменьшалось в несколько раз при освещении поверхности монокристалла полным световым потоком в спектральной области 300-750 нм. Спектральная зависимость фотопроводимости (СФП) этих образцов и производной от нее в спектральной области 350-700 нм показаны на рисунке 2 (кривая 2 и 3 соответственно).

Спектр производной СФП на рисунке 2 имеет структуру, представленную двумя максимумами, происхождение которых можно связать с энергетическими порогами возбуждения непрямых переходов носителей в L и X долины зоны проводимости арсенида галлия ($\Delta E_1 = 1,71$ эВ и $\Delta E_2 = 1,9$ эВ). Качественно полученные спектры повторяют ход спектральной зависимости фотопроводимости GaAs, приведенной в работе [6] (рисунок 2, кривая 1), что свидетельствует о корректности проводимых нами измерений.

Нанесение пленки красителя на поверхность не приводит к изменению темнового сопротивления образцов, приготовленных поливом раствором красителя концентрации 10^{-4} и 10^{-3} М, в то время как площадь под кривой фотопроводимости возрастает на 10-20% по сравнению с чистыми образцами.

На рисунках 3 и 4 показаны нормированные разностные спектры, полученные вычитанием спектров фотопроводимости чистых образцов из спектров образцов с красителем (кривые 3, 4). Из представленных графиков видно, что КФ и флуоресцеин, осажденные на полупроводник из раствора, существенно образом меняют поверхностную фотопроводимость образцов, причем при разных концентрациях поливочного раствора возможны как сенситизация, так и подавление фотопроводимости. Эффект фотосенситизации заметен только у образцов с небольшой степенью покрытия, и при слишком большой толщине пленок он сменяется подавлением фотопроводимости.

Полив поверхности GaAs раствором КФ концентрации 10^{-5} М приводит к образованию максимума фотопроводимости в области 470 нм. Площадь спектрального контура этого максимума составляет ~8% относительно площади под всем спектром. При переходе к раствору с концентрацией 10^{-4} М площадь под разностной кри-

вой возрастает до 10% (рис. 3, кривая 3). Однако переход к концентрации 10^{-3} М приводит к образованию интенсивного спектрального минимума с относительной площадью под кривой 15% (рис. 3, кривая 4). Следует особо отметить, что возникающий при высокой степени покрытия минимум сдвинут относительно максимума предыдущей кривой в область больших длин волн и локализован в области 620 нм.

Аналогично пленкам КФ полив поверхности *GaAs* раствором флуоресцеина концентрации 10^{-5} М приводит к образованию максимума сенсibilизированной проводимости в области 550 нм с относительной площадью 20% (рис. 4, кривая 3). Подавление фотопроводимости возникает при концентрациях поливочного раствора 10^{-4} - 10^{-3} М (рис. 3, кривая 4).

На рисунках 3 и 4 также приведены спектры оптического поглощения спиртовых растворов красителей, их твердых пленок, сформированных на стекле (кривые 1 и 2).

Из рисунков видно, что спектры поглощения пленки КФ и флуоресцеина, осажденных на поверхности стекла, подобны спектрам поглощения их спиртовых растворов с учетом bathochromного сдвига пика для КФ на 20 нм в длинноволновую область, который обычно наблюдается при формировании пленки красителя на поверхности твердого тела [7].

Спектры сенсibilизированной фотопроводимости обычно соответствуют спектрам поглощения сенсibilизаторов [7], однако для КФ и флуоресцеина на *GaAs* нами зарегистрированы различные по величине и знаку смещения спектров сенсibilизированной проводимости. У КФ наблюдается коротковолновый сдвиг величиной почти 150 нм, а у флуоресцеина имеет место длинноволновый сдвиг спектра на ~20 нм.

Интерпретация полученных результатов возможна на основе известных представлений о реконструированной поверхности полупроводника, механизмах взаимодействия ее с адсорбатами и особенностях электронных энергетических схем сорбированных красителей.

Известно, что поверхность реального полупроводника, имеющая на воздухе окисную пленку и сорбированную на ней воду, может выступать по отношению к разным адсорбатам как донором, так и акцептором протона [8].

Например, адсорбированные на поверхности кремния молекулы H_2O , как показывают эксперименты по ЯМР спектроскопии [9], существенно протонизированы и являются про-

тонно-донорными центрами для протонно-акцепторных молекул при их адсорбции на поверхности.

С другой стороны, поверхность полупроводника, свободная от окисла или покрытая его рыхлой пленкой (что характерно для *GaAs*), способна захватывать протон у адсорбированной протонно-донорной молекулы за счет наличия незавершенных связей.

В рамках этих представлений смещение спектра СФП флуоресцеина, способного выступать донором протонов в соответствующих

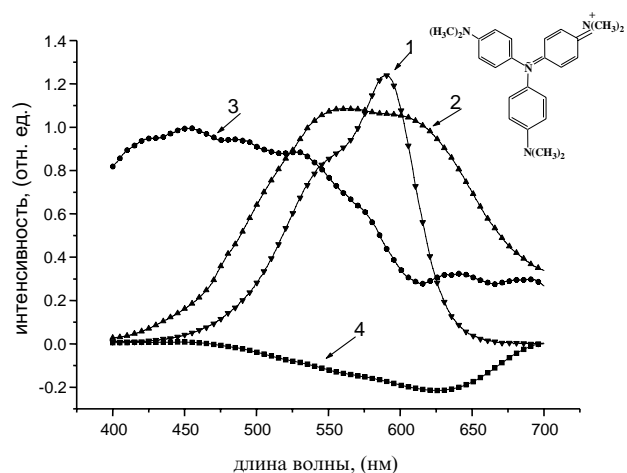


Рисунок 3. Спектры оптического поглощения спиртового раствора кристаллического фиолетового (кривая 1) и пленки красителя, осажденной на поверхность стекла (кривая 2). Спектральная зависимость сенсibilизированной кристаллическим фиолетовым поверхностной фотопроводимости арсенида галлия, полученная после полив образца спиртовыми растворами красителей с концентрацией 10^{-5} М (кривая 3) и 10^{-3} М (кривая 4).

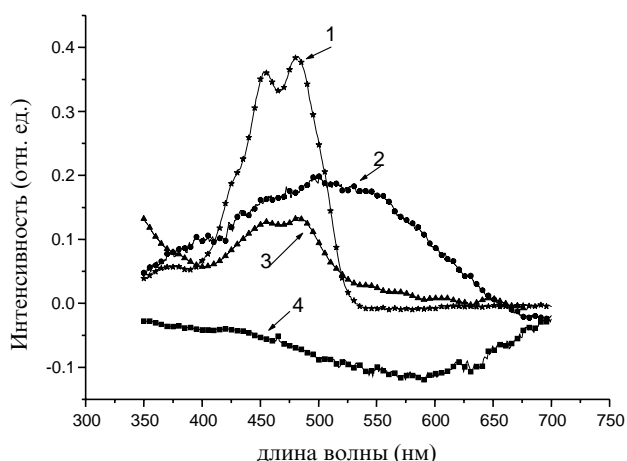


Рисунок 4. Спектры оптического поглощения спиртового раствора флуоресцеина (кривая 1) и пленки красителя, осажденной на поверхность стекла (кривая 2). Спектральная зависимость сенсibilизированной флуоресцеином поверхностной фотопроводимости арсенида галлия, полученная после полив образца спиртовыми растворами красителей с концентрацией 10^{-5} М (кривая 3) и 10^{-3} М (кривая 4).

матрицах и растворах с $pH = 4 \div 7$, можно объяснить переходом молекулы красителя на поверхности полупроводника из нейтрального в анионное состояние. Спектр оптического поглощения дианионной формы красителя, как и спектр СФП на рис. 3, имеет максимум на длине волны 500 нм [10].

В отличие от флуоресцеина КФ имеет молекулярные формы с протонированными аминогруппами, спектр поглощения которых смещен в коротковолновую область. Такое смещение (максимум поглощения на 435 нм) наблюдалось в работе [11] при адсорбции КФ на монтмориллоните, что объяснялось авторами присоединением протона к концевой аминогруппе красителя за счет гидролиза воды вблизи ионов Zn_2^+ . Авторы работы [12] обнаружили, что спектр поглощения твердого раствора КФ в ортоборной кислоте также характеризуется появлением максимума в области 440 нм. Считается, что присоединение протонов к аминогруппам КФ «выключает» валентные электроны атома азота из сопряжения с π -электронами бензольных колец, и при этом спектр поглощения трехкратно заряженного катиона КФ смещается в ультрафиолетовую область [7].

В нашем случае смещение спектра СФП GaAs с пленкой КФ (рис. 3, кривая 3) относительно спектра оптического поглощения спиртового раствора и пленки КФ на стекле, вероятно, тоже можно связывать с протонированием концевых аминогрупп красителя. Донорами протонов при этом могут выступать протонированные молеку-

лы воды на поверхности GaAs и/или его окисла.

Когда толщина пленки красителя на поверхности арсенида галлия превышает монослой (полив спиртовым раствором концентрации $\geq 10^{-3}$ М), слой красителя начинает поглощать падающий свет в полосе собственного поглощения, ограничивая его доступ к приповерхностной области. При этом на спектральной зависимости поверхностной проводимости наблюдается минимум (рис. 2, 3, кривая 4).

Для пленок КФ и флуоресцеина фотоэлектронная работа выхода составляет 5-5,5 эВ [7], энергия перехода из основного синглетного S_0 в возбужденное $S_1 - 2,1$ эВ для КФ и 2,48 эВ для флуоресцеина, что означает локализацию S_1 уровня на глубине 3 эВ ниже уровня вакуума. Для GaAs фотоэлектронная работа выхода равна $5,5 \pm 0,15$ эВ, а ширина запрещенной зоны – 1,42 эВ [13], т. е. дно зоны проводимости у GaAs расположено на 4 эВ ниже уровня вакуума. Следовательно, уровень энергии первого возбужденного S_1 уровня красителя-сенсibilизатора (и КФ, и флуоресцеина) лежит выше уровня энергии дна зоны проводимости GaAs на ~ 1 эВ. Таким образом, для арсенида галлия с адсорбированными молекулами КФ и флуоресцеина выполняется критерий Герни – Мотта и может быть реализован механизм сенсibilизации фотопроводимости, связанный с переносом заряда.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ и Минпромнауки (грант на развитие приборных научных исследований).

Список использованной литературы:

1. Kendrick C., Hirose Y., Kahn A., LeLay G. Quasi-epitaxy of an organic molecular semiconductor on inorganic substrates // Phys. Low-Dimens. Struct. – 1995. – №10-11. – С. 1-12.
2. Schaumburg K., Larsen N.B., Komolov S., Gerasimova N., Morozov A.. Photovoltage study of Langmuir-Blodgett films of corbathiene on silicon // Thin Solid Films. – 1997. – № 299. – P.161-164.
3. Маслеников С. В., Федоров М.И. Солнечные элементы с гетеропереходом на основе органических полупроводников // Изв. вузов, Физ. – 1997. – Т. 40. – №1. – С. 69-72.
4. Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники. -М.: Физический факультет МГУ, 2000, 164 с.
5. Al-Mohamad A., Soukieh M. Solar cells and high efficiency photo-diodes having metal-organic thin film-semiconductor structures / Thin Solid Films. – 1995. – V.271. – № 1-2. – С. 132-137.
6. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б., Полупроводниковая оптоэлектроника. – М.: Мир, 1976. С. 310.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: Наука, 1967. С. 191.
8. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, физ. факультет МГУ, 1999. С. 284.
9. Голованова Г.Ф., Квливидзе В.И., Киселев В.Ф. Связанная вода в дисперсных системах. – Вып. 4, МГУ, 1975. С. 178.
10. P. Seybold G., Gouterman M., and Callis J. Calorimetric, photometric and lifetime determinations of fluorescence yields of fluorescein dyes // Photochem. Photobiol. – 1969. – №9. – P.229-242.
11. Chernia Z., Gill D., Yariv S. Electric dichroism. The effect of dialysis on the color of crystal violet adsorbed to montmorillonite // J.Langmuir. – 1994. – V.10. – №11. – P. 3988-3993.
12. Tomova N., Dragostinova V., Nikolaeva L., Radoslavova I., Todorov T.. Rigid solutions of organic Dyes for transient optical recording. //J.Signal – 1981– V.9 – №.5. – P. 373-379.
13. Y.Hirose, W.Chen, E.I. Haskal, S.R.Forrest, and A.Kahn. Band lineup at an organic-inorganic semiconductor heterointerface: perylenetetracarboxylic dianhydride/GaAs(100) //Appl. Phys. Lett. – 1994. – V.64. – №25. – P.3482-3484.