

УДК 621.315.592

А. И. МОСТОВОЙ<sup>1</sup>, В. В. БРУС<sup>1,2</sup>, д. ф.-м. н. П. Д. МАРЬЯНЧУК<sup>1</sup>,  
к. ф.-м. н. К. С. УЛЬЯНИЦКИЙ<sup>1</sup>

Украина, <sup>1</sup>Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,  
<sup>2</sup>Черновицкое отделение института проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАНУ  
E-mail: p.maryanchuk@chnu.edu.ua, victorbrus@mail.ru, mostovysya@mail.ru

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИЗОТИПНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ $n\text{-TiO}_2\text{:Mn}/p\text{-CdTe}$

*Исследованы электрические свойства анизотипных гетеропереходов  $n\text{-TiO}_2\text{:Mn}/p\text{-CdTe}$ , изготовленных методом электронно-лучевого испарения в вакууме пленки  $\text{TiO}_2\text{:Mn}$  на монокристаллические подложки  $\text{CdTe}$ . Установлены доминирующие механизмы токопереноса при прямых и обратных смещениях гетероперехода.*

*Ключевые слова: гетеропереход, тонкая пленка, легирование,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdTe}$ .*

В настоящее время неуклонно растет интерес к полупроводниковым гетеропереходам благодаря ряду их преимуществ по сравнению с гомопереходами. Гетеропереходы активно используются в электронике, лазерной технике, фотовольтаике [1, 2]. В то же время значительный интерес представляет создание гетеропереходов, в которых в качестве окна использовались бы широкозонные проводящие прозрачные оксиды, к которым относится  $\text{TiO}_2$ . Тонкие пленки диоксида титана благодаря высокому коэффициенту пропускания в видимой области спектра и широкому диапазону значений удельного электрического сопротивления применяются в солнечных элементах в качестве просветляющего покрытия, фронтального проводящего контакта, диэлектрического слоя, материала для формирования гетеропереходов [3, 4]. Легирование пленок  $\text{TiO}_2$  различными металлами, в частности Mn, позволяет изменять ширину запрещенной зоны материала, что актуально для применения в фотоэлектрических приборах [5].

В свою очередь,  $\text{CdTe}$  является перспективным полупроводниковым материалом, который имеет выгодную для практического использования совокупность основных физико-химических параметров (большая ширина запрещенной зоны, высокий коэффициент поглощения, низкий показатель преломления, небольшая концентрация собственных носителей заряда, хорошие механические и тепловые характеристики, высокая стойкость к химическим реагентам и влаге) [3]. Перспективным в настоящее время считается изготовление фотопреобразователей на основе гетеропереходов, где оптическим окном с широкой запрещенной зоной являются оксиды металлов, а поглощающим слоем —  $\text{CdTe}$ .

Целью настоящей работы является исследование электрических свойств анизотипных гетеропереходов  $n\text{-TiO}_2\text{:Mn}/p\text{-CdTe}$ , полученных нанесением тонкой пленки  $\text{TiO}_2\text{:Mn}$  на монокристаллические подложки  $\text{CdTe}$  методом электронно-лучевого испарения в вакууме.

### Методика эксперимента

Для подложек использовали выращенные методом Бриджмена кристаллы  $\text{CdTe}$   $p$ -типа проводимости с удельной электропроводностью  $\sigma=8,9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и концентрацией носителей заряда  $n=7,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при температуре 295 К. Найденная из температурной зависимости коэффициента Холла глубина залегания энергетического уровня  $E_V$ , определяющая равновесные электрические свойства базового материала, составляет +0,05 эВ. Учитывая полученное значение энергии ионизации примесных центров и технологические условия выращивания кристаллов  $\text{CdTe}$ , можно допустить, что основными дефектами в них являются однократно заряженные вакансии кадмия [6].

Структуры изготовляли нанесением пленок  $\text{TiO}_2\text{:Mn}$  на свежесколотую поверхность пластин  $\text{CdTe}$  (размером  $5 \times 5 \times 1$  мм) в универсальной вакуумной установке Leybold-Heraeus L560 электронно-лучевым испарением спрессованных таблеток из смеси порошка  $\text{TiO}_2$  и Mn в соответствующих пропорциях (при содержании Mn 1 моль%). Размеры таблеток ограничивались диаметром медного тигля (9 мм), с которого производилось испарение материала. Прессование таблеток происходило в специально подготовленной и предварительно очищенной пресс-форме на гидравлическом прессе при нагрузке 2000 кг. Такой нагрузки было достаточно для формирования таблетки с необходимой механической

прочностью для проведения последующих технологических операций без использования дополнительного вяжущего вещества, что повысило чистоту эксперимента.

Сформированные таблетки помещали в медный тигель с водяным охлаждением и постепенно прогревали электронным лучом в вакуумной камере, из которой откачивали воздух молекулярным насосом до давления  $6 \cdot 10^{-3}$  Па. Для предотвращения испарения загрязнений с поверхности оборудования на начальном этапе подогрева таблеток заслонка между тиглем и подложками была закрыта.

Мощность электронного луча, скорость напыления и толщину пленки контролировали с помощью контроллера напыления тонких пленок INFICON XTC. Для подогрева таблеток мощность электронного луча поддерживали на уровне 5–8% от максимального значения. При достижении температуры плавления смеси (которая определялась по изменению фазового состояния таблетки) начинался процесс напыления. Мощность электронного луча повышали (в ручном режиме работы контроллера) до уровня 15% и одновременно открывали заслонку. На протяжении процесса напыления давление остаточных газов в вакуумной камере поддерживали на уровне  $5 \cdot 10^{-3}$  Па.

Фронтальный электрический контакт к тонкой пленке  $\text{TiO}_2:\text{Mn}$  формировали методом термического осаждения индия при температуре подложки  $150^\circ\text{C}$ . Для получения омических контактов к  $p\text{-CdTe}$  предварительно обрабатывали поверхность импульсным лазерным излучением, что приводило к получению  $p^+$ -области в результате ее обогащения вакансиями кадмия при облучении. После обработки на поверхность последовательно осаждали слой золота и меди путем восстановления из водного раствора хлорида золота и медного купороса соответственно.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетероструктур  $n\text{-TiO}_2:\text{Mn}/p\text{-CdTe}$  измеряли с помощью комплекса SOLARTRON SI 1286, SI 1255.

### Результаты исследований и их обсуждение

Прямые ветви ВАХ исследуемой структуры, измеренные при различных значениях температуры, приведены на рис. 1. Для них характерно увеличение наклона прямого участка с повышением температуры  $T$  вследствие снижения потенциального барьера, обусловленного контактной разностью потенциалов.

Путем экстраполяции линейных участков ВАХ до пересечения с осью напряжений были определены значения высоты потенциального барьера гетероперехода  $\phi_k$  при различной температуре (см. вставку на рис. 1).

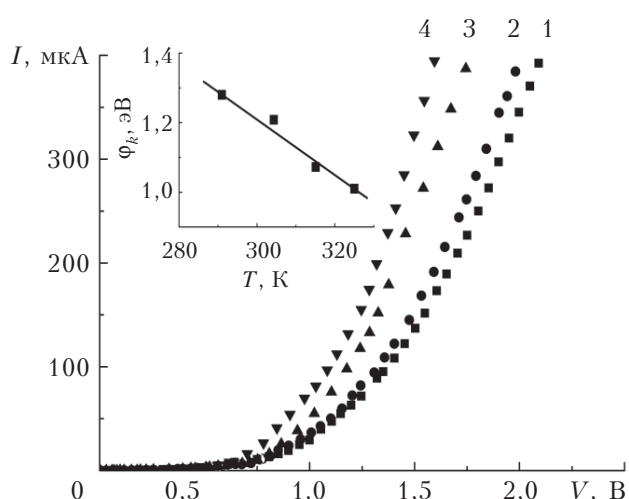


Рис. 1. Прямые ветви ВАХ гетероструктуры  $n\text{-TiO}_2:\text{Mn}/p\text{-CdTe}$  при различных значениях температуры (в К):

1 – 291; 2 – 306; 3 – 315; 4 – 325

На вставке – зависимость высоты потенциального барьера  $\phi_k$  от температуры

Установлено, что температурная зависимость  $\phi_k$  гетероструктуры  $n\text{-TiO}_2:\text{Mn}/p\text{-CdTe}$  хорошо описывается уравнением

$$\phi_k(T) = \phi_k(0) - \beta_\phi T, \quad (1)$$

где  $\beta_\phi$  – температурный коэффициент высоты потенциального барьера,  $\beta_\phi = 8,34 \cdot 10^{-3}$  эВ/К;

$\phi_k(0)$  – значение высоты потенциального барьера исследуемой гетероструктуры при абсолютном нуле температуры,  $\phi_k(0) = 3,72$  эВ.

Большое значение  $\beta_\phi$  по сравнению с температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны для  $\text{CdTe}$  ( $\beta_{E_g} = 0,41 \cdot 10^{-3}$  эВ/К) может быть обусловлено значительной концентрацией поверхностных дефектов  $N_s$  на границе раздела « $\text{TiO}_2:\text{Mn} - \text{CdTe}$ », что является следствием существенного различия постоянных решеток компонентов гетероперехода [7].

Прямые ветви ВАХ гетероперехода при различной температуре показаны на рис. 2.

Как видно из рис. 2, а, при малых смещениях наклона прямолинейных участков (значения  $V$  от  $3kT/e$  до 0,8 В) угол не зависит от температуры, а это исключает возможность проведения анализа токопереноса, основываясь на генерационно-рекомбинационных процессах в области пространственного заряда. Постоянный наклон зависимостей  $\ln I = f(V)$  при различной температуре свидетельствует о туннельной природе механизма токопереноса.

Учитывая высокую концентрацию поверхностных дефектов  $N_s$ , которыми являются дислокации несоответствия, единственным механизмом токопереноса можно считать туннельно-рекомбинационные процессы с участием поверхност-

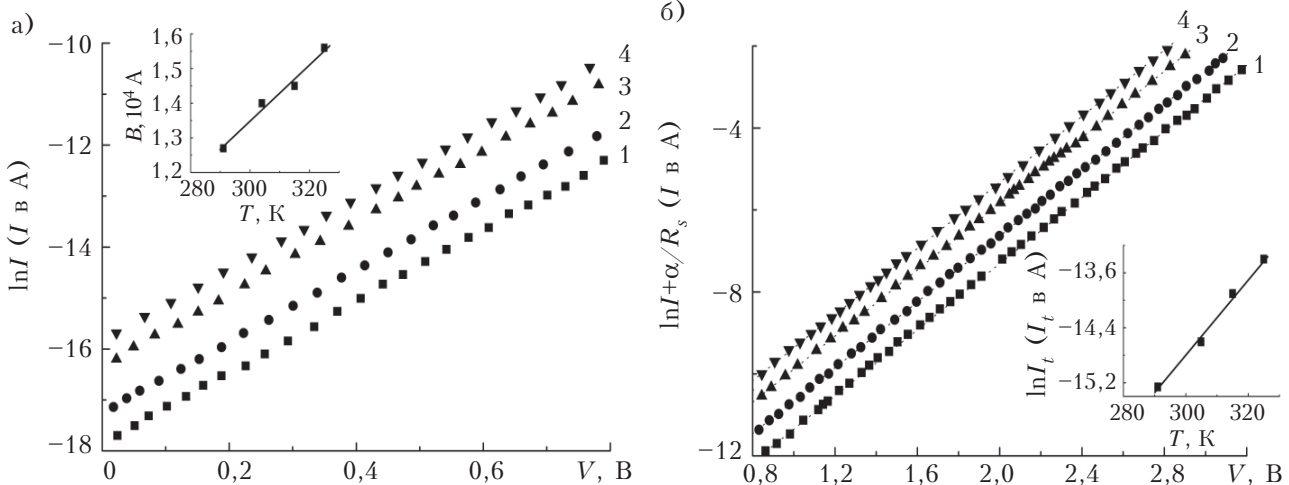


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ гетероперехода при  $3kT/e < V < 0,8$  В (а) и при  $V > 0,8$  В (б) при различных значениях температуры (в К):  
 1 – 291; 2 – 306; 3 – 315; 4 – 325

На вставках – температурная зависимость коэффициента отсечки (а) и тока отсечки (б)

ных состояний на границе раздела «TiO<sub>2</sub>:Mn – CdTe». Ток при прямом смещении определяется следующим выражением:

$$I = B \exp(-\alpha(\phi_0(T) - eV)), \quad (2)$$

где  $B$  – коэффициент отсечки, который слабо зависит от температуры и напряжения (см. вставку на рис. 2, а);

$\phi_0$  – высота потенциального барьера;  
 $\alpha$  – константа.

Представим выражение (2) в виде

$$I = B \exp[-\alpha\phi_0(T)] \exp(\alpha eV) = I_0 \exp(\alpha eV), \quad (3)$$

где  $I_0 = B \exp(-\alpha\phi_0(T))$  – ток отсечки, который не зависит от приложенного напряжения. Из выражения (3) следует, что коэффициент  $\alpha$  определяется по наклону начальных участков прямых ветвей ВАХ (рис. 2) и принимает значения  $7 \text{ эВ}^{-1}$  при разных температурах.

В области напряжений  $V > 0,8$  В (рис. 2, б) зависимость  $I(V)$  хорошо описывается формулой Ньюмена для туннельного тока [2, 8]:

$$I = I_t^0 \exp(\beta T) \cdot \exp(\gamma V) = I_t \exp(\gamma V), \quad (4)$$

где  $I_t$  – ток отсечки,  $I_t = I_t^0 \exp(\beta T)$ ;  
 $\gamma, \beta$  – константы.

Из рис. 2, б видно, что коэффициент  $\gamma$  определяется по наклону начальных участков прямых ветвей ВАХ и принимает значение  $4 \text{ В}^{-1}$ .

Путем экстраполяции температурной зависимости  $\ln I_t = f(T)$ , представленной на вставке рис. 2, б, до пересечения с осью ординат определено  $I_t^0$ , которое составляет  $1,7 \cdot 10^{-5}$  А, а по углу наклона линии определен коэффициент  $\beta$ , равный  $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$ .

При обратном смещении в случае резкого перехода выражение для туннельного тока имеет вид [8]

$$I_{rev}^t \approx a_0 \exp \frac{b_0}{\sqrt{\phi_0(T) - eV}}, \quad (5)$$

где  $a_0$  и  $b_0$  – параметры, которые не зависят от напряжения.

Обратные ветви ВАХ представлены на рис. 3. То, что графики зависимости  $\ln I_{rev}^t = f(\phi_0 - eV)^{-1/2}$  являются прямыми линиями, согласно уравнению (5) подтверждает доминирование туннельного механизма токопереноса в области обратных смещений  $|V| > 3kT/e$ .

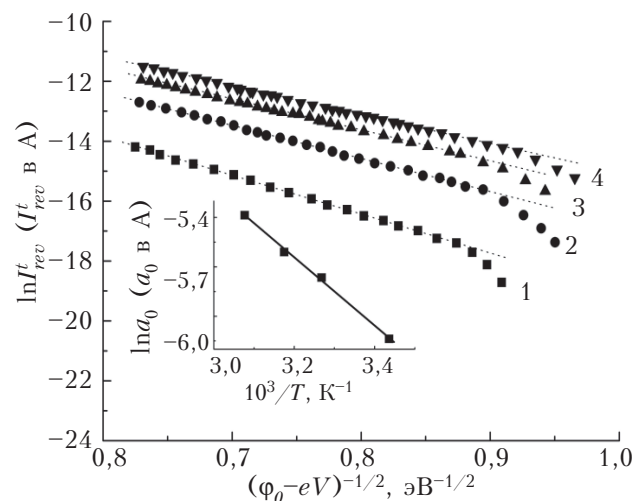


Рис. 3. Обратные ветви ВАХ резкого гетероперехода при обратном смещении при различных значениях температуры (в К):  
 1 – 291; 2 – 306; 3 – 315; 4 – 325

На вставке – температурная зависимость параметра  $a_0$

Параметр  $a_0$  определяется вероятностью заполнения энергетического уровня с которого происходит туннелирование при обратном смещении. По наклону графика температурной зависимости  $\ln a_0 = f(10^3/T)$  можно определить глубину его залегания, которая составляет 0,18 эВ.

### Выводы

Исследования электрических свойств анизотипных гетеропереходов  $n\text{-TiO}_2\text{:Mn}/p\text{-CdTe}$ , показали, что доминирующим механизмом токопереноса при малых смещениях ( $3kT/e < V < 0,8$  В) являются туннельно-рекомбинационные процессы с участием поверхностных состояний на границе раздела « $\text{TiO}_2\text{:Mn} - \text{CdTe}$ ». При  $V > 0,8$  В доминирующим механизмом токопереноса является туннелирование, которое описывается формулой Ньюмена. При обратном смещении главным механизмом переноса носителей заряда через гетеропереход является туннелирование через потенциальный барьер с участием энергетического уровня, залегающего на глубине 0,18 эВ.

Информация о свойствах анизотипных гетеропереходов, полученная в данной работе, может быть использована при изготовлении фотопреобразователей на основе гетеропереходов, где оптическим окном с широкой запрещенной зоной являются оксиды металлов, а поглощающим слоем — полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^3\text{B}^5$  и  $\text{A}^2\text{B}^6$ .

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // ФТП. — 1998. — № 32/1. — С. 3–18. [Alferov Zh. I. // FTR. 1998. N 32/1. P. 3]
2. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. — Москва: Энергоатомиздат, 1987. [Farenbrukh A., B'yub R. Solnechnye elementy: Teoriya i eksperiment. Moscow: Energoatomizdat, 1987]
3. Брус В. В., Илашук М. И., Ковалюк З. Д. и др. Механизмы токопереноса в анизотропных гетеропереходах  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$  // ФТП. — 2011. — № 45/8. — С. 1109–1113. [Brus V. V., Ilashchuk M. I., Kovalyuk Z. D. i dr. // FTR. 2011. N 45/8. P. 1109]
4. Brus V. V., Ilashchuk M. I., Kovalyuk Z. D. et al. Electrical and photoelectrical properties of photosensitive heterojunctions  $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$  // Semicond. Sci. Technol. — 2011. — Vol. 26. — P. 125006–125012.
5. Мостовий А. І., Мар'янчук П. Д., Брус В. В. Оптичні властивості  $\text{TiO}_2\text{:Mn}$  до і після термічної обробки // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2012. — № 56/13. — С. 19–22. [Mostovii A. I., Mar'yanchuk P. D.,

Brus V. V. // Skhidno-Evropeis'kii zhurnal peredovikh tekhnologii. 2012. N 56/13. P. 19]

6. Brus V. V., Ilashchuk M. I., Kovalyuk Z. D., Maryanchuk P. D. Light-dependent I-V characteristics of  $\text{TiO}_2/\text{CdTe}$  heterojunction solar cells // Semicond. Sci. Technol. — 2012. Vol. 27. — P. 055008.

7. Brus V. V. On impedance spectroscopy analysis of nonideal heterojunctions // Semicond. Sci. Technol. — 2012. — Vol. 27. — P. 035024.

8. Шарма Б. Л., Пурохит Р. К. Полупроводниковые гетеропереходы. — Москва: Сов. Радио, 1979. [Sharma B. L., Purokhit R. K. Poluprovodnikovye geteroperekhody. Moscow: Sov. Radio, 1979]

*Дата поступления рукописи  
в редакцию 19.09 2012 г.*

Mostoviy A. I., Brus V. V., Maryanchuk P. D., Ulyanitskii K. S. **Electrical properties anisotype heterojunctions  $n\text{-TiO}_2\text{:Mn}/p\text{-CdTe}$ .**

*Keywords: heterojunction thin film doping,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdTe}$ .*

The authors have investigated electronic properties of  $n\text{-TiO}_2\text{:Mn}/p\text{-CdTe}$  anisotype heterojunctions, produced by the method of electron-beam evaporation of  $\text{TiO}_2\text{:Mn}$  film on single-crystal  $\text{CdTe}$  substrates in vacuum. The dominant mechanism of charge transport in the forward and reverse bias has been established.

Ukraine, Chernivtsi National University named after Yuriy Fedkovych, Chernivtsi Branch of the Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU.

Мостовий А. І., Брус В. В., Мар'янчук П. Д., Ул'яницький К. С. **Електричні властивості анізотипних гетеропереходів  $n\text{-TiO}_2\text{:Mn}/p\text{-CdTe}$ .**

*Ключові слова: гетероперехід, тонка плівка, легування,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdTe}$ .*

Досліджено електричні властивості анізотипних гетеропереходів  $n\text{-TiO}_2\text{:Mn}/p\text{-CdTe}$ , виготовлених методом електронно-променевого випаровування у вакуумі плівки  $\text{TiO}_2\text{:Mn}$  на монокристалічній підкладці  $\text{CdTe}$ . Встановлено домінуючі механізми токоперенесення при прямих і зворотних зміщеннях гетеропереходу.

Україна, Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича; Чернівецьке відділення інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ.