

М.М. Солован¹, В.В. Брус², П.Д. Мар'янчук¹, А.М. Кафанов¹

Виготовлення та електричні властивості анізотипних гетеродіодів n-TiO₂:Fe/p-CdTe

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна 58012, e-mail: solovan-86@mail.ru
²Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. І. Вільде 5, Чернівці, Україна 58001. e-mail: victorbrus@mail.ru

Виготовлені гетероструктури n-TiO₂:Fe/p-CdTe методом електронно-променевого випаровування. Виміряно вольт-амперні характеристики (ВАХ) гетероструктури при різних температурах. Досліджено температурні залежності висоти потенціального бар'єру та послідовного опору гетеропереходу n-TiO₂:Fe/p-CdTe. Визначено домінуючі механізми струмопереносу через гетеропереходи при прямому та зворотньому зміщеннях.

Ключові слова: гетероперехід, послідовний опір, TiO₂, CdTe.

Стаття поступила до редакції 12.06.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

В даний час не викликає сумніву факт, що тонкі плівки діоксиду титану (TiO₂) завдяки унікальним електрофізичним, оптичним та хімічним властивостям мають велике майбутнє в сучасних високих технологіях, і перш за все - в нанотехнологіях[1].

Для виготовлення тонких плівок діоксиду титану використовують ряд технологій, зокрема, магнетронне розпилення, електронно-променево випаровування, пульверизація з наступним піролізом та ін.

Легування плівок TiO₂ різними металами, зокрема Co, Mn, Fe, дозволяє змінювати ширину забороненої зони матеріалу та його електричні параметри, що є актуальним при застосуванні у фотоелектричних приладах [2, 3, 4].

В свою чергу CdTe є перспективним напівпровідниковим матеріалом, який володіє вдалою сукупністю основних фізико-хімічних параметрів: велика ширина забороненої зони, низький показник заломлення, невелика концентрація власних носіїв заряду, хороші механічні і теплові властивості, висока стійкість по відношенню до хімічних реагентів і вологи.

Завдяки своїм електричним та оптичним властивостям TiO₂:Fe і CdTe є перспективними матеріалами для застосування в різноманітних фотоелектричних приладах, тому спостерігається значний інтерес до анізотипних гетероструктур n-TiO₂:Fe/p-CdTe.

Дана робота присвячена дослідженню властивостей гетеропереходу, сформованого між об'ємним кристалом CdTe, та тонкою плівкою TiO₂:Fe напиленою методом електронно-променевого випаровування.

І. Експериментальна частина

Для підкладок використовували CdTe, вирощений методом Бріджмена при малих тисках парів кадмію ($P_{Cd} = 0,02$ атм). Кристали були р-типу провідності. Їх електричні параметрами при температурі 295 К становили: питома електропровідність $\sigma = 8,9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрація носіїв заряду $n = 7,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Структури виготовляли нанесенням плівок TiO₂ на свіжо сколоту поверхню пластин CdTe (типорозміром 5×5×1 мм) в універсальній вакуумній установці Laybold – Heraeus L560 за допомогою електронно-променевого випаровування спресованих таблеток з суміші порошку TiO₂ та Fe (вміст Fe: 1%). Розміри таблеток обмежувалися діаметром мідного тигля (9 мм), з якого проводилося випаровування матеріалу. Пресування таблеток відбувалося в спеціально підготовленій та попередньо очищеній прес-формі на гідравлічному пресі при навантаженні 2000 кг. Такого навантаження було достатньо для формування таблетки з достатньою механічною міцністю для проведення наступних технологічних операцій без використання додаткової в'язучої речовини, що підвищило чистоту експерименту.

Сформовані таблетки розміщували у мідному тиглі з водяним охолодженням і поступово прогрівали електронним променем у вакуумній камері, що відкачувалась молекулярним насосом до тиску $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Для запобігання випаровування забруднень з поверхні на початковому етапі підігріву таблеток заслінка між тиглем і підкладками була закрита.

Потужність електронного променя, швидкість напilenня та товщина плівки контролювалися за допомогою контролера напilenня тонких плівок INFICON XTC.

Фронтальний електричний контакт до тонкої плівки TiO_2 формували методом термічного осадження індію при температурі підкладки 150°C [5]. Омичні контакти до $p\text{-CdTe}$ отримували провівши попередню обробку поверхні імпульсним лазерним випромінюванням, що приводило до отримання p^+ -області внаслідок її збагачення вакансіями кадмію при опроміненні. Після обробки на поверхню послідовно осаджували шар золота та міді шляхом відновлення з водного розчину хлориду золота та мідного купоросу, відповідно.

Структурна схема анізотипного гетеродіоду приведена на рис. 1.

Вольт – амперні характеристики гетероструктури $\text{TiO}_2\text{:Fe/CdTe}$ вимірювалися за допомогою вимірювального комплексу SOLARTRON SI 1286, SI 1255.

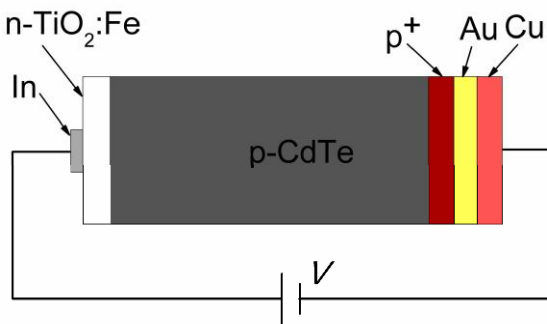


Рис. 1. Структурна схема гетероструктури $p\text{-TiO}_2\text{:Fe/p-CdTe}$.

II. Результати та їх обговорення

Досліджувані гетеропереходи володіли яскраво вираженими діодними характеристиками з коефіцієнтом випрямлення $k = 5 \cdot 10^2$.

Прямі гілки ВАХ досліджуваної структури, виміряні при різних температурах, приведено на рис. 2. Для них характерно зменшення напруги, при якій спостерігається швидке зростання струму з підвищенням температури внаслідок зниження потенціального бар'єру, зумовленого контактною різницею потенціалів.

Шляхом екстраполяції лінійних ділянок ВАХ до перетину з віссю напруг визначені значення висоти потенціального бар'єру гетеропереходу при різних температурах (вставка рис. 2).

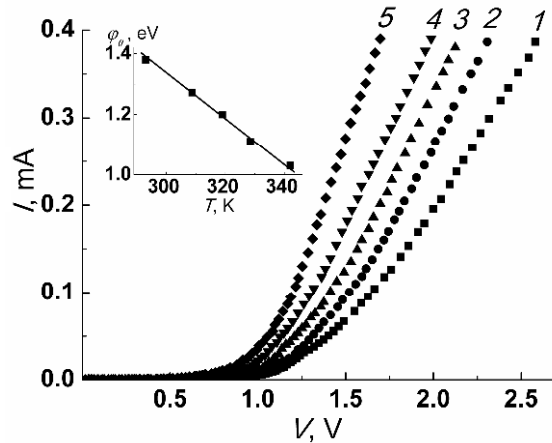


Рис. 2. Прямі гілки ВАХ гетероструктури $p\text{-TiO}_2\text{:Fe/p-CdTe}$: 1 – 293 К, 2 – 309 К, 3 – 319 К, 4 – 327 К, 5 – 342 К. На вставці приведено температурну залежність висоти потенціального бар'єру.

Встановлено, що температурна залежність висоти потенціального бар'єру ϕ_0 гетероструктури $p\text{-TiO}_2\text{:Fe/p-CdTe}$ добре описується рівнянням:

$$j_0(T) = j_0(0) - \beta_\phi \cdot T \quad (1)$$

де $\beta_\phi = 7,61 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ – температурний коефіцієнт висоти потенціального бар'єру, а $\phi_0(0) = 3,6 \text{ eV}$ – значення висоти потенціального бар'єру досліджуваної гетероструктури при абсолютному нулі температури. Велике значення β_ϕ у порівнянні з температурним коефіцієнтом ширини забороненої зони для CdTe ($\beta_{Eg} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$) може бути обумовлено значною концентрацією поверхневих дефектів N_s на межі поділу $\text{TiO}_2\text{:Fe} - \text{CdTe}$, що являється наслідком істотної відмінності постійних ґраток (а) компонентів гетеропереходу [6].

Величину послідовного опору гетероструктури R_s можна визначити з залежності її диференціального опору R_{dif} від напруги (рис. 3) [7]. Видно, що в області напруг більше за висоту потенціального бар'єру криві $R_{dif}(V)$ виходять на насичення. Це свідчить про те, що напруга на бар'єрній області діоду перестає змінюватися, тобто бар'єр практично відкритий, а струм через гетероперехід обмежується лише його послідовним опором R_s , який визначається екстраполяцією області насичення до перетину з віссю диференційного опору.

Значення послідовного опору $R_s \sim \rho$, де ρ – питомий електричний опір, який, у випадку частково компенсованого напівпровідника, визначається наступним виразом:

$$r = \frac{1}{em_p p} = \frac{1}{em_p N_v \frac{N_a - N_d}{2N_d} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}, \quad (2)$$

де e – заряд електрона, μ_p – рухливість дірок, N_v – ефективна густина станів в валентній зоні, N_a і N_d – концентрації акцепторних і донорних домішок, відповідно, E_A – енергія іонізації акцепторного рівня, що визначає рівноважну провідність

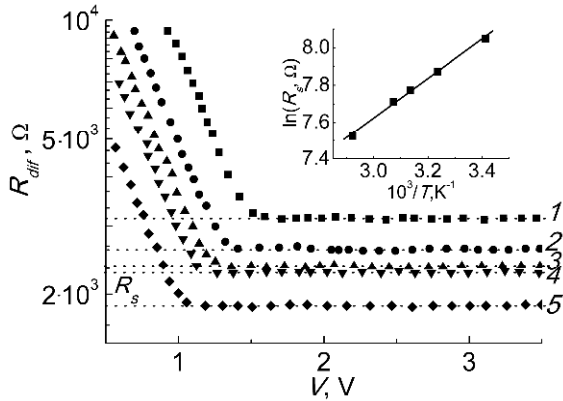


Рис. 3. Залежність диференціального опору гетеропереходу від напруги при різних температурах: 1 – 293 К, 2 – 309 К, 3 – 319 К, 4 – 327 К, 5 – 342 К. На вставці приведено температурну залежність послідовного опору гетероструктури.

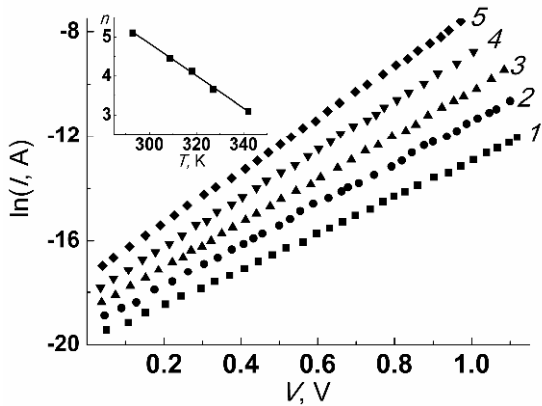


Рис. 4. Прямі гілки ВАХ гетероструктури при зміщенні $V < 1,1$ В: 1 – 293 К, 2 – 309 К, 3 – 319 К, 4 – 327 К, 5 – 342 К. На вставці приведено температурну залежність коефіцієнта неідеальності.

напівпровідника. Оскільки $N_v \sim T^{3/2}$, а рухливість дірок у кадмій телурі μ_p в області температур $T > 200$ К пропорційне $\mu_p \sim T^{3/2}$ [7] можна стверджувати, що температурна залежність послідовного опору визначається в основному експоненціальним множителем $R_s \sim \exp(-E_A/kT)$. Таким чином нахил прямої $R_s(10^3/T)$ у напівлогарифмічних координатах визначає глибину залягання робочого акцепторного рівня $E_A = 0,09$ eV (вставка рис. 3).

Аналіз проходження носіїв заряду крізь енергетичний бар'єр у прямому напрямку вказує на домінування двох механізмів струмоперенесення. ВАХ при невеликих прямих зміщеннях (рис. 4) добре описується рівнянням (3):

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (3)$$

де I_0 – струм насичення, n – показник неідеальності.

Визначені з початкових лінійних ділянок ВАХ ($3kT/e < V < 1,1$ В) значення показників неідеальності змінюються від 5,2 - 3,1 з підвищенням температури

від 295 – 370 К (вставка рис. 4), що свідчить про те, що домінуючий механізм струмопереносу обумовлений генераційно-рекомбінаційними процесами в області просторового заряду через глибокий енергетичний рівень розміщений посередині забороненої зони за участю енергетично активних поверхневих пасток розташованих на металургійні межі поділу досліджуваного гетеропереходу [8, 9].

При подальшому збільшенні прямого зміщення ($V > 1,1$ В) ширина області просторового заряду зменшується, що приводить до тунелювання через збіднену область, яке добре описується формулою Ньюмена [10] з урахуванням впливу послідовного опору для тунельного механізму струмопереносу через область просторового заряду.

$$I = I_t^0 \exp(bT) \cdot \exp[a(V - IR_s)], \quad (4)$$

I_t^0 , a , β – постійні. Експериментальне значення $a = 7$ було визначено із залежності $\ln(I) = f(V - IR_s)$.

Прологарифмувавши вираз (4) отримуємо:

$$\ln(I) + aIR_s = \ln(I_t) + aV \quad (5)$$

де $I_t = I_t^0 \exp(bT)$ - струм відсічки.

З останнього виразу видно, що залежності $\ln(I) + aIR_s = f(V)$ повинні апроксимуватися прямими лініями, що і спостерігається в дійсності (рис. 5).

Шляхом екстраполяції прямолінійних ділянок до

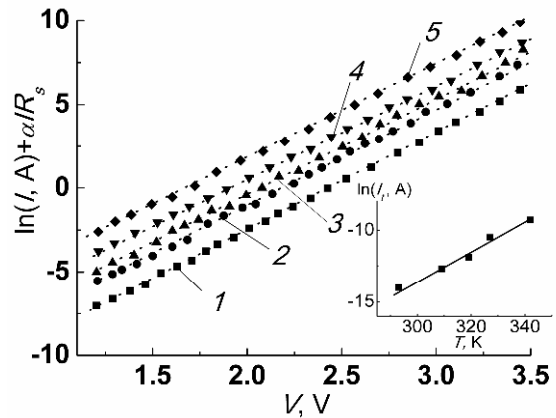


Рис. 5. Прямі гілки ВАХ гетероструктури при зміщенні $V > 1,1$ В: 1 – 293 К, 2 – 309 К, 3 – 319 К, 4 – 327 К, 5 – 342 К. На вставці приведено температурну залежність струму відсічки.

перетину з віссю ординат визначаємо значення $\ln(I_t)$. Температурна залежність тунельного струму при $V = 0$ В має лінійний характер (вставка рис. 5), що дало можливість визначити коефіцієнти I_t^0 і β , $4,2 \cdot 10^{-18}$ А і $9,8 \cdot 10^{-2}$ К⁻¹, відповідно.

Проведений аналіз проходження носіїв заряду крізь енергетичний бар'єр у зворотньому напрямку вказує на домінування тунельного механізму струмоперенесення.

При зворотньому зміщенні у випадку різкого переходу вираз для тунельного струму має вигляд:

$$I_{rev}^t \approx a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{j_0(T) - eV}}\right), \quad (6)$$

де a_0 і b_0 – параметри, які не залежать від напруги.

Зображення зворотних гілок ВАХ на рис. 6 прямими лініями у координатах $\ln(I_{rev}) - (\varphi_0 - eV)^{-1/2}$, відповідно до рівняння (6), підтверджує домінування тунельного механізму струмопереносу в області зворотних зміщень $|V| > 3kT/e$.

Параметр a_0 визначається ймовірністю заповнення енергетичного рівня з якого відбувається тунелювання при зворотному зміщенні. З енергетичного нахилу температурної залежності $\ln(a_0) = f(10^3/T)$ можна визначити глибину його залягання [7, 9], яка складає 0,18 еВ (вставка рис. 6).

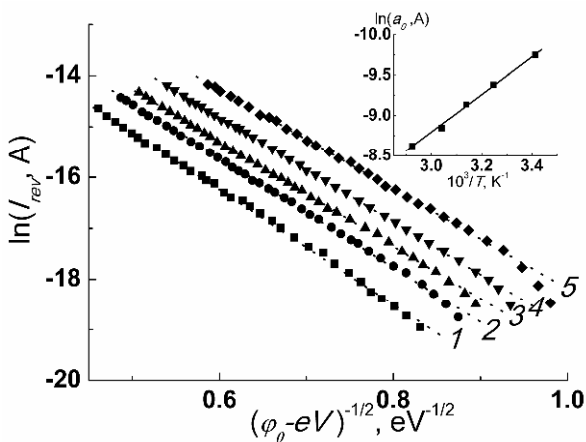


Рис. 6. Тунельний механізм струмопереносу через гетероперехід при зворотному зміщенні: 1 – 293 К, 2 – 309 К, 3 – 319 К, 4 – 327 К, 5 – 342 К. На вставці – температурна залежність тунельного струму.

Висновки

Виготовлено гетероструктури n-TiO₂:Fe/p-CdTe

шляхом напилення тонких плівок TiO₂:Fe n-типу провідності з суміші порошоків TiO₂ та заліза на свіжо сколоті підкладки монокристалічного CdTe р-типу провідності в універсальній вакуумній установці Laubold - Heraeus L560 за допомогою електронно-променевого випаровування.

Досліджено температурні залежності висоти потенціального бар'єру та послідовного опору гетеропереходу n-TiO₂:Fe/p-CdTe. Визначено глибину залягання робочого акцепторного рівня базового матеріалу CdTe, яка складає 0,09 еВ.

Встановлено, домінуючі механізми струмопереносу через гетероструктуру при прямому та зворотному зміщеннях.

Встановлено, що при прямому зміщенні ($3kT/e < V < 1,1$ В) домінуючий механізм струмопереносу обумовлений генераційно-рекомбінаційними процесами в області просторового заряду через глибокий енергетичний рівень розміщений посередині забороненої зони за участю енергетично активних поверхневих пасток, розміщених на металургійні межі поділу досліджуваного гетеропереходу. А при збільшенні прямого зміщення ($V > 1,1$ В) ширина області просторового заряду зменшується що приводить до тунелювання через збіднену область.

При зворотному зміщенні домінуючим механізмом перенесення носіїв заряду через гетероперехід є тунелювання через потенціальний бар'єр з енергетичного рівня з глибиною залягання 0,18 еВ.

Солован М.М. – магістр, аспірант кафедри електроніки і енергетики;

Брус В.В. – магістр, аспірант Чернівецького відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України;

Мар'янчук П.Д. – д. ф.-м. н. професор, завідувач кафедри електроніки і енергетики Чернівецького національного університету ім. Ю. Федьковича;

Кафанов А.М. – старший науковий співробітник кафедри електроніки і енергетики.

- [1] U. Diebold. Surface Science Reports 43(53), 229 (2003).
- [2] V.V. Brus, L.I. Pidkamin, A.D. Arkhelyuk. Proc. SPIE 8338, 83381A, doi:10.1117/12.920902 (2011).
- [3] M.M. Solovan, P.D. Mar'janchuk, V.V. Brus. Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij 55(5), 36 (2012).
- [4] V.V. Brus, Z.D. Kovaljuk, P.D. Mar'janchuk. ZhTF 82(8), 110 (2012).
- [5] V.V. Brus, Z.D. Kovaljuk, P.D. Mar'janchuk, I.G. Orleckij, Je.V. Majstruk. Tehnologija i konstruirovane v jelektronnoj apparature 85(5), 60 (2010).
- [6] V.V. Brus, M.I. Ilashhuk, Z.D. Kovaljuk, P.D. Mar'janchuk, K.S. Ul'janickij, B.N. Gricjuk. FTP 45(8), 1109 (2011).
- [7] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanytskiy. Semicond. Sci. Technol. 26, 125006 (2011).
- [8] P.M. Gorley, Z.M. Grushka, V.P. Makhniy, O.G. Grushka, O.A. Chervinsky, P.P. Horley, Yu.V. Vorobiev, J. Gonzalez-Hernandez. Phys. Stat. Sol. (C) 5, 3622 (2008).
- [9] V.P. Makhniy, S.V. Khusnutdinov, V.V. Gorley. Acta Physica Polonica A. 116(5), 859 (2009).
- [10] B.L. Sharma, R.K. Purohit. Poluprovodnikovye geteroperehody (Sovetskoe Radio, Moskva, 1979) [Per. s ang.: B.L. Sharma, R.K. Purohit. Semiconductor heterojunctions (Pergamon Press, 1974)].

M.M. Solovan¹, V.V. Brus², P.D. Maryanchuk¹, A.M. Kafanov¹

Fabrication and Electrical Properties of n-TiO₂:Fe/p-CdTe Anisotype Heterojunction Diode

¹*Yuriy Fedkovich Chernivtsi National University, 2 Kotsybinsky str., 58012, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: solovan-86@mail.ru*
²*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Chernivtsi Branch, Iryna Vilde str. 5, 58001, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: victorbrus@mail.ru*

n-TiO₂/p-CdTe heterojunctions were prepared using the electron-beam evaporation technique. The current-voltage (I-V) characteristics of the heterojunctions were measured at different temperatures. The temperature dependences of the height of the potential barrier and series resistance were investigated. The dominating current transport mechanisms through the heterojunctions n-TiO₂/p-CdTe were established at forward and reverse biases.

Keywords: heterojunction, series resistance, TiO₂, CdTe.