

Механизмы токопереноса в анизотипных гетеропереходах $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$

© В.В. Брус[¶], М.И. Илащук⁺, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук⁺,
К.С. Ульяницкий, Б.Н. Грицюк⁺

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича Национальной академии наук Украины,
Черновицкое отделение,
58001 Черновцы, Украина

⁺ Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

(Получена в Редакцию 13 января 2011 г. Принята к печати 21 января 2011 г.)

Поверхностно-барьерные анизотипные гетеропереходы $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ изготовлены напылением тонких пленок диоксида титана на свежесколотую поверхность монокристаллических пластин теллурида кадмия методом реактивного магнетронного распыления. Установлено, что электрический ток через исследуемые гетеропереходы формируется с помощью генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного заряда через глубокий энергетический уровень, а также туннелированием сквозь потенциальный барьер. Определены глубина залегания и природа примесных центров, принимающих участие в токопереносе.

1. Введение

В последние годы оксиды металлов с полупроводниковыми свойствами, в частности диоксид титана (TiO_2), достаточно широко используются в разных промышленных приборах, особенно в отрасли фотоэлектрической техники для разных целей: прозрачные контакты в дисплеях на жидких кристаллах, фотодиодах, прозрачные шары (окна) для солнечных элементов, антиотражающие покрытия, детекторы ультрафиолетового излучения и т.д. [1].

В свою очередь CdTe является перспективным полупроводниковым материалом, который имеет удачную для практического использования совокупность основных физико-химических параметров: большая ширина запрещенной зоны, высокий коэффициент поглощения, низкий показатель преломления, небольшую концентрацию собственных носителей заряда, хорошие механические и тепловые характеристики, высокую стойкость по отношению к химическим реагентам и влаге.

Благодаря своим электрическим и оптическим свойствам TiO_2 и CdTe являются перспективными материалами для использования в разнообразных фотоэлектрических приборах [2,3], поэтому наблюдается значительный интерес к анизотипным гетероструктурам $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$.

Исследованию электрических свойств указанных гетеропереходов, компонентами которых являются тонкие пленки обоих полупроводников, посвящен ряд экспериментальных работ [4–6].

В данной работе исследуются электрические свойства гетероструктур, при формировании которых тонкопленочный TiO_2 наносился на монокристаллические подложки CdTe .

2. Методика эксперимента

В качестве материала для подложек использовался CdTe , выращенный методом Бриджмена при малом давлении паров кадмия ($P_{\text{Cd}} = 0.02$ атм). Кристаллы были p -типа проводимости. Их электрические параметры при температуре 295 К были такими: удельная электропроводимость $\sigma = 8.9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрация носителей заряда $p = 7.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Структуры были изготовлены нанесением пленок TiO_2 n -типа проводимости на свежесколотую поверхность пластин CdTe с размерами $5 \times 5 \times 1$ мм в универсальной вакуумной установке Laybold-Heraeus L560 с помощью реактивного магнетронного распыления мишени из чистого титана в атмосфере смеси газов аргона и кислорода при постоянном напряжении. Титановая мишень — шайба диаметром 100 мм и толщиной 5 мм — размещается на столике магнетрона с водным охлаждением. Подложки из монокристаллического теллурида кадмия размещаются над магнетроном с последующим вращением столика для обеспечения однородности пленок по толщине. Перед началом процесса напыления вакуумная камера откачивалась до остаточного давления 10^{-4} Па.

Формирование газовой смеси аргона и кислорода в необходимой пропорции происходило из двух независимых источников на протяжении процесса напыления.

Для удаления неконтролируемого загрязнения поверхности мишени и подложек использовали кратковременное протравливание бомбардирующими ионами аргона.

На протяжении процесса напыления парциальные давления в вакуумной камере составляли 0.7 Па для аргона и 0.02 Па для кислорода. Установленная мощность магнетрона — 350 Вт. Процесс напыления продолжался 20 мин при температуре подложки 150°C .

[¶] E-mail: victorbrus@mail.ru

Определенные значения удельной электропроводности и концентрации носителей заряда в пленках TiO_2 при температуре 295 К составляли $\sigma = 0.77 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $n = 4.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Фронтальный электрический контакт к пленке TiO_2 формировался методом термического осаждения индия при температуре подложки 100°C . Омические контакты к $p\text{-CdTe}$ были получены с помощью предварительной обработки тыльной поверхности подложки импульсным лазерным излучением, что приводило к формированию p^+ -области вследствие обогащения поверхности вакансиями кадмия. После обработки на поверхность подложки последовательно осаждали слои золота и меди путем восстановления из водного раствора хлорида золота и медного купороса соответственно.

Вольт-амперные характеристики гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ измерялись с помощью комплекса SOLARTRON SI 1286, SI 1255.

3. Результаты и их обсуждение

Энергетическая диаграмма исследуемых анизотропных гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ в соответствии с моделью Андерсона [7], без учета поверхностных электрических состояний и диэлектрического слоя, была построена на основе значений энергетических параметров полупроводников, взятых из литературных источников [8–10] (рис. 1). Энергии уровня Ферми E_F относительно зоны проводимости в $n\text{-TiO}_2$ ($\Delta\mu_n$) и относительно валентной зоны в $p\text{-CdTe}$ ($\Delta\mu_p$) определены с учетом экспериментально полученных значений концентраций носителей заряда в TiO_2 и CdTe соответственно.

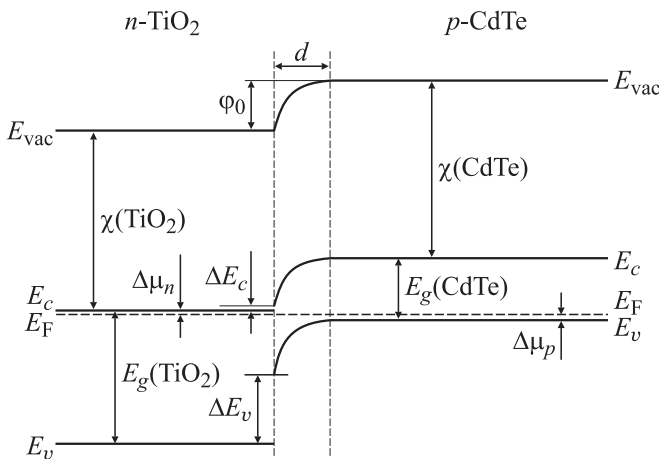


Рис. 1. Энергетическая диаграмма анизотропной гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$: $E_g(\text{TiO}_2) = 3.15 \text{ эВ}$, $\chi(\text{TiO}_2) = 4.3 \text{ эВ}$, $E_g(\text{CdTe}) = 1.5 \text{ эВ}$, $\chi(\text{CdTe}) = 4.28 \text{ эВ}$, $\Delta\mu_n = 0.103 \text{ эВ}$, $\Delta\mu_p = 0.105 \text{ эВ}$, $\Delta E_c = 0.02 \text{ эВ}$, $\Delta E_v = 1.67 \text{ эВ}$, $\phi_0 = 1.27 \text{ эВ}$. E_{vac} — уровень вакуума, E_F — уровень Ферми, E_c и E_v — края зоны проводимости и валентной зоны, χ — электронное сродство, E_g — ширина запрещенной зоны.

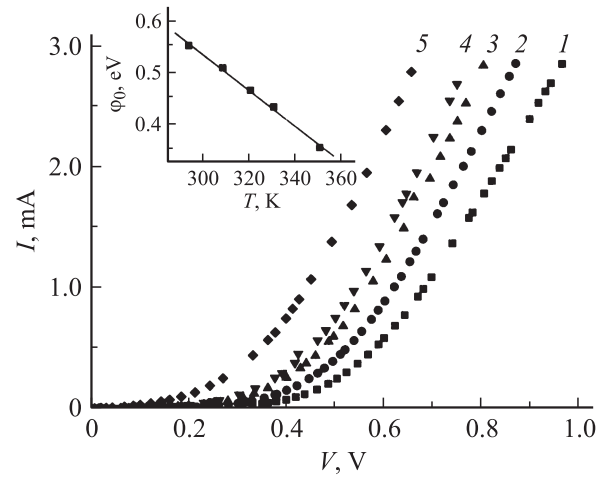


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ при разных температурах T , К: 1 — 294, 2 — 309, 3 — 321, 4 — 331, 5 — 351. На вставке — зависимость высоты потенциального барьера ϕ_0 от температуры.

Для расчета толщин обедненных областей в TiO_2 и CdTe можно использовать следующие выражения [11]:

$$d_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 N_A \varepsilon_n \varepsilon_p \phi_0}{e N_D (\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A)}},$$

$$d_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 N_D \varepsilon_n \varepsilon_p \phi_0}{e N_A (\varepsilon_n N_D + \varepsilon_p N_A)}}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, ε_0 — электрическая постоянная ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$); ε_n и N_D — относительная диэлектрическая проницаемость и концентрация доноров в TiO_2 , ε_p и N_A — относительная диэлектрическая проницаемость и концентрация акцепторов в CdTe , ϕ_0 — высота потенциального барьера.

Определенные значения составляют: $d_n = 6.82 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, $d_p = 4.55 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Поскольку $d_p \gg d_n$, можно считать, что область пространственного заряда гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ полностью формируется в CdTe ($d_p = d$).

Прямые ветви вольт-амперных характеристик $I(V)$ гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$, измеренные при разных температурах, приведены на рис. 2.

Путем экстраполяции линейных участков ВАХ до пересечения с осью напряжений V определены значения высоты потенциального барьера гетероструктуры при разных температурах (T). Установлено, что температурная зависимость $\phi_0(T)$ для гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ (см. вставку на рис. 2) хорошо описывается уравнением

$$\phi_0(T) = \phi_0(0) - \beta_\phi T, \quad (2)$$

где $\beta_\phi = 3.43 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ — температурный коэффициент высоты потенциального барьера, а $\phi_0(0) = 1.56 \text{ эВ}$ — значение высоты потенциального барьера исследуемой гетероструктуры при абсолютном нуле

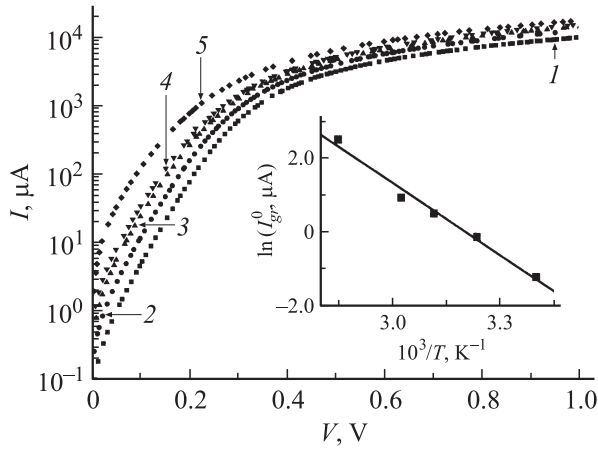


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ в полулогарифмическом масштабе при разных температурах T, K : 1 — 294, 2 — 309, 3 — 321, 4 — 331, 5 — 351. На вставке — зависимость тока насыщения I_{gr}^0 от температуры.

температуры. Большое значение β_φ по сравнению с температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны для CdTe ($\beta_{E_g} = 4.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) может быть обусловлено большой концентрацией поверхностных дефектов N_s на границе раздела $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, что является следствием существенного различия постоянных решеток a_{TiO_2} , a_{CdTe} компонентов гетероперехода [12]. В первом приближении $N_s \propto x^{-2}$, где расстояние между дислокациями несоответствия x определяется из следующего выражения:

$$x = a_{\text{CdTe}} a_{\text{TiO}_2} / (a_{\text{CdTe}} - a_{\text{TiO}_2}). \quad (3)$$

Используя известные значения $a_{\text{CdTe}} = 6.48 \text{ \AA}$ и $a_{\text{TiO}_2} = 3.73 \text{ \AA}$, для x и N_s получим 7.7 \AA и $1.68 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Оцененное значение концентрации поверхностных состояний дает также возможность объяснить полученное несоответствие между рассчитанным ($\varphi_0 = 1.27$ эВ) и экспериментально определенным ($\varphi_0 = 0.55$ эВ) значениями высоты потенциального барьера исследуемых гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ при комнатной температуре.

Анализ прохождения носителей заряда через энергетический барьер при прямом смещении (рис. 3) указывает на доминирование двух механизмов токопереноса. Определенные из начальных линейных участков ВАХ при малых напряжениях V ($3kT/e < V < 0.4$ эВ) значения коэффициента неидеальности близки к единице. Это дает основания интерпретировать прямой ток как определяющийся диффузией или надбарьерной эмиссией. Однако найденное из зависимости тока отсечки I_{gr}^0 от обратной температуры (см. вставку на рис. 3) значение энергии активации составляет 0.58 эВ. Полученная величина сильно отличается от определенной из уравнения (2) величины $\varphi_0(0)$. Поэтому можно предположить, что доминирующим механизмом токопереноса является

рекомбинация через глубокий уровень, который не расположен посередине запрещенной зоны CdTe [13]. В этом случае зависимость прямого тока от напряжения при условии $eV \gg kT$ описывается уравнением

$$I = \frac{ep_1d}{\tau_{p0}} \frac{\sqrt{E_g - \Delta\mu - E_t - eV} - \sqrt{E_t - \Delta\mu}}{\sqrt{\varphi_0 - eV}} \exp\left(\frac{eV}{kT}\right), \quad (4)$$

если рекомбинационный уровень расположен в верхней половине запрещенной зоны, или уравнением

$$I = \frac{en_1d}{\tau_{n0}} \frac{\sqrt{E_t - \Delta\mu - eV} - \sqrt{E_g - E_t - \Delta\mu}}{\sqrt{\varphi_0 - eV}} \exp\left(\frac{eV}{kT}\right), \quad (5)$$

если рекомбинационный уровень расположен в нижней половине запрещенной зоны. Здесь τ_{n0} и τ_{p0} — эффективные времена жизни электронов и дырок в области пространственного заряда, d — ее ширина, $\Delta\mu$ — глубина залегания уровня Ферми, E_g — ширина запрещенной зоны базового полупроводника, E_t — глубина залегания рекомбинационного уровня, φ_0 — высота потенциального барьера.

Величины n_1 и p_1 равны равновесным концентрациям электронов и дырок, если уровень Ферми совпадает с уровнем рекомбинации E_t , т. е.

$$n_1 = N_c \exp(-E_t/kT),$$

$$p_1 = N_v \exp[-(E_g - E_t)/kT], \quad (6)$$

где N_c, N_v — плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно. При прямом смещении ($0.5 < V < 1.0$ В) зависимость $I(V)$ становится слабее и хорошо описывается формулой Ньюмена [7] для туннельного тока

$$I = I_t^0 \exp(\alpha V) \exp(\beta T), \quad (7)$$

где экспериментальные значения постоянных таковы: $I_t^0 = 5.1 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$, $\alpha = 1.6 \text{ В}^{-1}$, $\beta = 1.23 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$.

Можно допустить, что установленные при прямом смещении механизмы переноса носителей заряда также будут принимать участие в формировании обратных токов. В случае тепловой генерации носителей заряда через глубокий уровень, который расположен в верхней или нижней половине запрещенной зоны, обратные токи задаются соответственно уравнениями [13]

$$I_{\text{rev}} = \frac{ep_1d}{\tau_{p0}} \frac{\sqrt{E_g - \Delta\mu - E_t - eV} - \sqrt{E_t - \Delta\mu}}{\sqrt{\varphi_0 - eV}}, \quad (8)$$

$$I_{\text{rev}} = \frac{en_1d}{\tau_{n0}} \frac{\sqrt{E_t - \Delta\mu - eV} - \sqrt{E_g - E_t - \Delta\mu}}{\sqrt{\varphi_0 - eV}}. \quad (9)$$

Поскольку ширина барьерной области $d \propto (\varphi_0 - eV)^{1/2}$, линейная зависимость обратного тока от напряжения должна наблюдаться в координатах $I_{\text{rev}} = f(V^{1/2})$, что подтверждается в действительности при малых смещениях, $|V| < 0.5$ В (рис. 4).

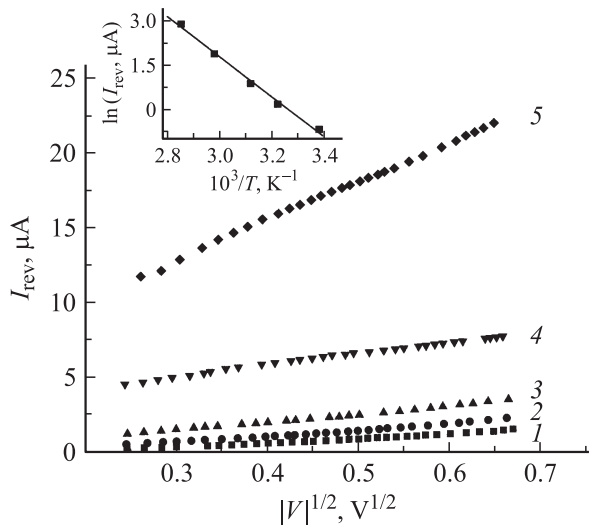


Рис. 4. Зависимости обратного тока от напряжения в координатах $I_{\text{rev}} = f(V^{1/2})$ при температурах T , К: 1 — 294, 2 — 309, 3 — 321, 4 — 336, 5 — 351. На вставке — зависимость обратного тока от температуры при постоянном напряжении $V = 0.23$ В.

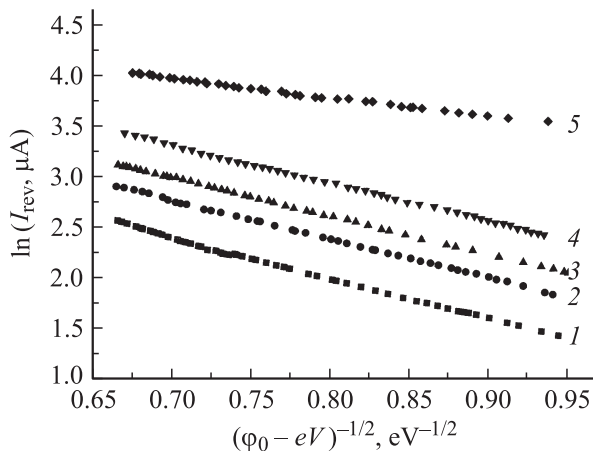


Рис. 5. Туннельный механизм тока сквозь потенциальный барьер при обратном смещении. T , К: 1 — 294, 2 — 309, 3 — 321, 4 — 336, 5 — 351.

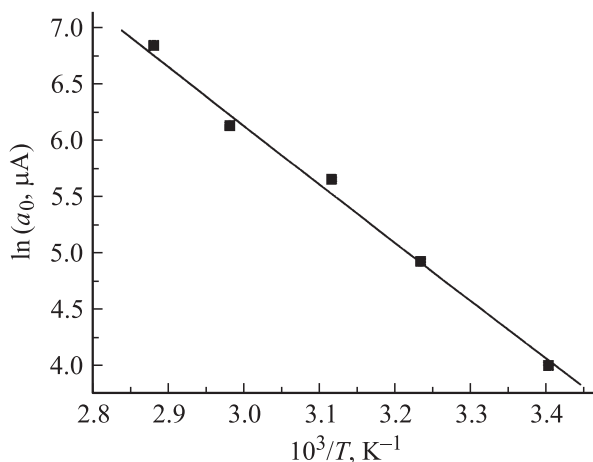


Рис. 6. Температурная зависимость параметра a_0 из формулы (8).

Глубина залегания энергетического уровня, участвующего в процессах тепловой генерации носителей заряда, была найдена из температурной зависимости величины обратного тока, определенной при заданном напряжении $V = 0.23$ В для разных температур (вставка к рис. 4). Полученное значение $E_t = 0.59$ эВ хорошо согласуется с энергетическим расположением рекомбинационного уровня, найденного из анализа прямых ветвей ВАХ.

Учитывая технологические условия получения базового материала, можно предположить, что определенный уровень обусловлен двукратно заряженными изолированными вакансиями кадмия V_{Cd}^{-2} , энергетическое положение которых определяется как $E_c - 0.6$ эВ [14].

В случае туннельного характера обратного тока зависимость $I = f(V)$ резкого гетероперехода имеет вид [7]

$$I_{\text{rev}} = a_0 \exp \left[-\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_0 - eV}} \right], \quad (10)$$

где a_0 — параметр, определяющий вероятность заполнения энергетических уровней, с которых происходит туннелирование, b_0 определяет скорость изменения тока с напряжением.

Согласно выражению (10), зависимость $I(V)$ в координатах $\ln I_{\text{rev}} = f(\varphi_0 - eV)^{-1/2}$ должна изображаться прямой линией, что и наблюдается в действительности в области обратных смещений $0.8 < |V| < 2.0$ В (рис. 5).

Стоит отметить, что из наклона температурной зависимости параметра a_0 в координатах $\ln a_0 = f(10^3/T)$ можно определить глубину залегания энергетического уровня, с которого происходит туннелирование при обратном смещении [15] (рис. 6). Найденное энергетическое положение указанного уровня составляет 0.47 эВ и может соответствовать энергии ионизации сложного дефекта с участием дважды заряженной вакансии кадмия и фоновой примеси донорного типа $(V_{\text{Cd}}^{-2}D^+)^-$ [14].

4. Заключение

Изготовлены гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ путем напыления тонких пленок TiO_2 на свежесколотые подложки монокристаллического CdTe с помощью реактивного магнетронного распыления.

Из анализа температурных зависимостей прямых ветвей ВАХ гетероструктуры установлено, что доминирующими механизмами токопереноса является рекомбинация через глубокий генерационно-рекомбинационный уровень (~ 0.6 эВ), а также туннелирование сквозь потенциальный барьер. При обратном смещении главными механизмами переноса носителей заряда через гетеропереход является генерация в области пространственного заряда с того же генерационно-рекомбинационного центра и туннелирование сквозь потенциальный барьер при участии энергетического уровня с глубиной залегания 0.47 эВ.

Показано, что в формировании механизмов тока через исследуемые гетеропереходы $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ принимают участие собственные дефекты в CdTe (двукратно ионизированные вакансии кадмия V_{Cd}^{-2} и ассоциаты на их основе).

Список литературы

- [1] U. Diebold. Surf. Sci. Reports, **43**, 53 (2003).
- [2] R.S. Singh, V.K. Rangari, S. Sanagapalli, V. Jayaraman, S. Mahendra, V.P. Singh. Sol. Energy Mater. Solar Cells, **82**, 315 (2004).
- [3] T. Soga. *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* (Amsterdam, Elsevier, 2006).
- [4] K. Ernst, R. Engelhardt, K. Ellmer, C. Kelch, H.-J. Muffler, M.-Ch. Lux-Steiner, R. Konenkamp. Thin Sol. Films, **387**, 26 (2001).
- [5] K. Ernst, A. Belaidi, R. Konenkamp. Semicond. Sci. Technol., **18**, 475 (2003).
- [6] G. Lan, Z. Yang, Y. Lin, Z. Lin, H. Liao, H. Chang. J. Mater. Chem., **19**, 2349 (2009).
- [7] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979) [Пер. с англ.: B.L. Sharma, R.K. Purohit. *Semiconductor heterojunctions* (Pergamon Press, 1974)].
- [8] В.В. Брус. Восточно-европейский журнал передовых технологий, **47** (5), 13 (2010).
- [9] S. Tiefenbacher, C. Pettenkofer, W. Jägermann. J. Appl. Phys., **91**, 1984 (2002).
- [10] J.P. Ponpon. Sol. St. Electron., **28**, 689 (1985).
- [11] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987) [Пер. с англ.: A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (N.Y., 1983)].
- [12] V.P. Makhniy, S.V. Khusnutdinov, V.V. Gorley. Acta Phys. Polon. A, **116**, 859 (2009).
- [13] Л.А. Косяченко, В.П. Махний, И.В. Потыкевич. УФЖ, **23**, 279 (1978).
- [14] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. ФТП, **34**, 1316 (2000).
- [15] 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. Status Solidi C, **5**, 3622 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Mechanisms of current transport in anisotype $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ heterojunctions

V.V. Brus, M.I. Ilashchuk⁺, Z.D. Kovalyuk,
P.D. Maryanchuk⁺, K.S. Ulyanytsky⁺, B.M. Gritsyuk⁺

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
National Academy of Sciences of Ukraine,
Chernivtsi Department,
58001 Chernivtsi, Ukraine,
⁺ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Surface-barrier anisotype $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$ heterojunctions were fabricated by deposition of titanium dioxide thin films onto freshly cleaved single crystal wafers of cadmium telluride by reactive magnetron sputtering technique. The electric current through the heterojunctions investigated was established to be formed by means of generation–recombinational processes within the space charge region through a deep energy level, as well as by tunneling through the potential barrier. The depth and nature of the impurity centers, which take part in current transport, were determined.