

Олексій Новосад
Володимир Божко
Микола Богданюк
Неоніла Божко

Фоточутливість і механізми проходження струму в поверхнево-бар'єрних структурах оксид- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$

Методом термічного окислення в повітряному середовищі монокристалів $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ за $T=570$ °С отримано поверхнево-бар'єрні структури оксид- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$. Досліджено їх стаціонарні вольт-амперні характеристики та проаналізовано механізми проходження струму. Показано, що поверхнево-бар'єрні структури оксид- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ проявляють фотовольтаїчні властивості. Особливістю спектрів фотонапруги є один вузький максимум, положення якого відповідає енергії квантів світла $h\nu \approx 1,54$ eВ, а ширина на половині висоти становить ~ 120 меВ.

Ключові слова: монокристали, поверхнево-бар'єрні структури, вольт-амперна характеристика, фотовольтаїчний ефект.

Постановка наукової проблеми та її значення. Виникнення в напівпровідниковому матеріалі надлишкових вільних носіїв заряду, їх рух в електричному та магнітному полях, а також рекомбінаційні процеси з їх участю зумовлюють низку нерівноважних електронних явищ. Вони важливі і для подальшого розвитку фізики напівпровідників, і для їх практичного використання при створенні й розробці приладів твердотільної електроніки. Потрібно зазначити, що зміна концентрації вільних носіїв заряду найчастіше відбувається або за рахунок іонізації під дією різних типів випромінювання (світлового, електромагнітного, радіаційного), або при введенні (інжекції) електронів і дірок ззовні, наприклад з електричного контакту. Важливе місце серед сучасних електронно-діркових напівпровідникових приладів займають фотоелектроперетворювачі в основі роботи інжекція неосновних носіїв заряду в напівпровідник із запірного шару.

Для роботи фотоелектроперетворювачів, тобто виникнення фото-ЕРС, потрібно створити умови для виникнення об'ємного заряду, тобто розділити в просторі електрони й дірки. Найбільш ефективне розділення нерівноважних носіїв заряду спостерігаємо в неоднорідних напівпровідниках або в складних напівпровідникових системах, до яких можна віднести переходи типу метал-напівпровідник (бар'єри Шоткі), напівпровідник-напівпровідник (p - n -переходи, n^+ - n -переходи, гетеропереходи) та інші запірні шари. Останнім часом усе частіше з'являються повідомлення про сполуку $CdTe$ як один із перспективних матеріалів для розробки дешевих сонячних елементів великих площ з ефективністю ~ 15 % [7], тоді як їх теоретичне значення ефективності фотоелектричного перетворення становить 25 % [7]. Потрібно зазначити, що все частіше з'являються повідомлення про використання як базового матеріалу при створенні фотоелектроперетворювачів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [8]. Ці та інші фактори зумовлюють розвиток нових технологій отримання й дослідження електричних та фотоелектричних процесів у різних типах поверхнево-бар'єрних структур на основі вказаних сполук.

Окрім цього, інтерес до напівпровідникових сполук $CdTe$ та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ зумовлений широким використанням цих матеріалів в електроніці, ядерній енергетиці, медицині, нелінійній та інфрачервоній оптиці. Монокристали $CdTe$ і $Cd_{1-x}Zn_xTe$ застосовують як активний матеріал у детекторах радіаційного випромінювання [9,15]. У медицині $CdTe$ та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ використано в цифровій рентгенографії [10]. В оптоелектроніці телурид кадмію застосовують як матеріали підложки в приймачах інфрачервоного випромінювання [14]. Важливим фактором, який впливає на роботу приладів, виготовлених із цих матеріалів, є їх взаємодія з повітрям.

Мета й завдання статті. Мета – термічним відпалом у повітряному середовищі на монокристалах $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ створити поверхнево-бар'єрні структури $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, дослідити вольт-амперні характеристики та спектральний розподіл фотонапруги отриманих поверхнево-бар'єрних структур, дати фізичну інтерпретацію результатів досліджень. **Завдання статті** – використовуючи відомі фізичні моделі механізмів проходження струму через енергетичні бар'єри, установити механізми

струмоперенесення в бар'єрах $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ та розрахувати їх основні електричні параметри. Проаналізувати спектри fotocутливості поверхнево-бар'єрних структур $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$.

Методика й техніка експерименту. Для досліджень використовували монокристали $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, вирощені методом Бріджмена в парах Cd та Zn. Результати вивчення деяких фізичних властивостей монокристалів $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ p -типу провідності, на основі яких створювалися поверхнево-бар'єрні структури, представлено в роботі [2]. Для отримання поверхнево-бар'єрних структур на основі цих монокристалів p - $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ виготовляли серію прямокутних пластин із середніми розмірами $\sim 4 \times 4 \times 0,5$ мм³.

Після механічного шліфування та полірування поверхонь пластин проводили хімічне полірування. Одержані пластини піддавали термообробці на повітрі за $T=570$ °C протягом 40 хв. Після нагріву зразки охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 200–300 К/хв. У результаті на поверхні утворювались однорідно забарвлені шари блакитного кольору. Для дослідження електричних і фотоелектричних властивостей отримані після термічного відпалу оксидні плівки видаляли методом механічного шліфування з усіх сторін, крім однієї.

Для вимірювань на отримані двошарові структури наносили точкові контакти зі струмопровідного лаку з домішками срібла. Попередні дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) на зразках $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ (без енергетичних бар'єрів) засвідчили, що такі контакти є омичними й нейтральними відносно освітлення. Вольт-амперні характеристики та спектральний розподіл фотонапруги структур досліджували за $T \approx 300$ К. Розміщення електричних контактів та геометрію освітлення представлено на рис.1.

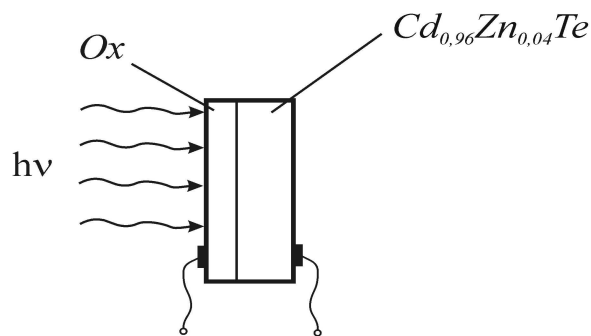


Рис.1. Розміщення електричних контактів та геометрія освітлення поверхнево-бар'єрних структур $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Відзначимо, що із [7] відомо: під час термообробки монокристалів $CdTe$ в повітряному середовищі на поверхні кристалів утворюються інтерференційні плівки природного оксиду n -типу провідності, що дає підставу для припущення про аналогічні процеси в монокристалах $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, результат яких – утворення анізотипних поверхнево-бар'єрних структур n - Ox/p - $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$.

Подібні до структур $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ на монокристалах $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, отриманих у цій роботі, у розвідках [1; 3; 4; 13] досліджували поверхнево-бар'єрні структури на монокристалах твердих розчинів $CuInX_2$ - $ZnIn_2X_4$ (X - Se, S) і в [6; 11; 12] – на монокристалах $CuInSe_2$. Поверхнево-бар'єрні структури на основі монокристалів $CuInX_2$ - $ZnIn_2X_4$ (X - Se, S) та $CuInSe_2$ одержано також термічним відпалом монокристалічних підложок у повітряному середовищі. Відрізнялися лише деякі температурні та часові параметри відпалу.

Поверхнево-бар'єрні структури $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ проявляли випрямні властивості й виявилися fotocутливими в спектральній ділянці поблизу енергій квантів світла 1,5 eV при освітленні зі сторони оксидної плівки. Відношення прямого струму до оберненого при напругах $|U| \approx 1$ В для різних поверхнево-бар'єрних змінювалось у межах від 4 до 20. Прямий напрямок проходження струму реалізувався за додатньої полярності зовнішньої напруги на підложці $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$. Полярність фотовольтаїчного ефекту узгоджувалась з напрямком випрямлення струму. Типова стаціонарна вольт-амперна характеристика (ВАХ) та спектральний розподіл фотонапруги однієї з кращих досліджуваних нами поверхнево-бар'єрних структур представлено на рис. 2–5.

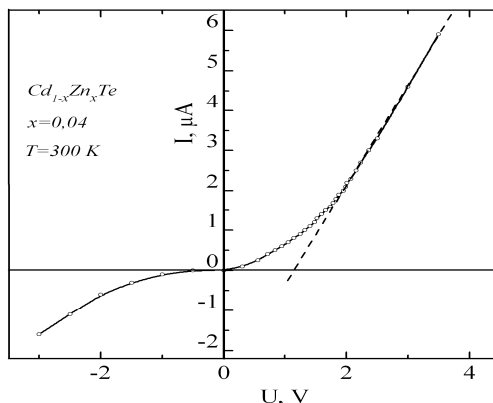


Рис. 2. Стаціонарна ВАХ структури $O_x/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$

Із рис. 2 видно, що при $U > 2$ В пряма вітка ВАХ є прямою лінією й добре описується лінійним рівнянням

$$I = \frac{(U - U_0)}{R_0},$$

у якому напруга відсікання та залишковий опір становлять, відповідно $U_0 \approx 1,2$ В, $R_0 \approx 4 \cdot 10^5$ Ом

У напівлогарифмічному масштабі пряма вітка ВАХ представлена на рис. 3, з якого видно, що початкова ділянка ВАХ при $U < 1,2$ В є близькою до прямої лінії, що уможливило припущення: ВАХ поверхнево-бар'єрної структури $O_x/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ описується характерним для фотодіода експоненціальним рівнянням

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

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – елементарний заряд, I_0 – струм насичення, n – коефіцієнт неідеальності, U – напруга, I – струм.

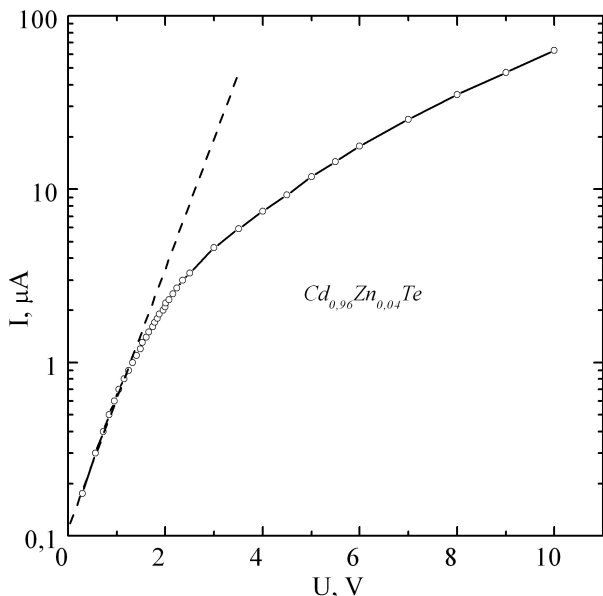


Рис. 3. Пряма вітка ВАХ структури $O_x/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$

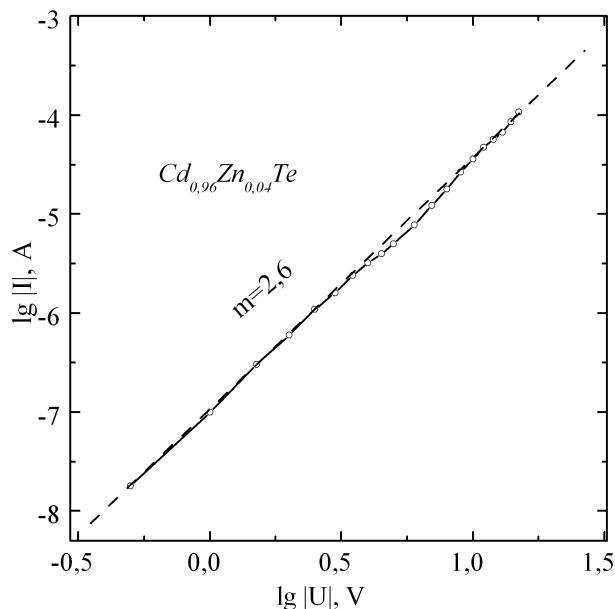


Рис. 4. Обернена вітка ВАХ структури $O_x/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$

Для структури $O_x/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, стаціонарна ВАХ якої представлена на рис. 2–4, струм насичення становив $I_0 \approx 2 \cdot 10^{-7}$ А, коефіцієнт неідеальності $n \approx 32$. Велике значення параметра n , імовірно, зумовлене високим послідовним опором досліджуваної структури.

Обернені вітки ВАХ структур $O_x/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ відповідають характерному для неорганічних напівпровідників степеневому закону $I \sim U^m$.

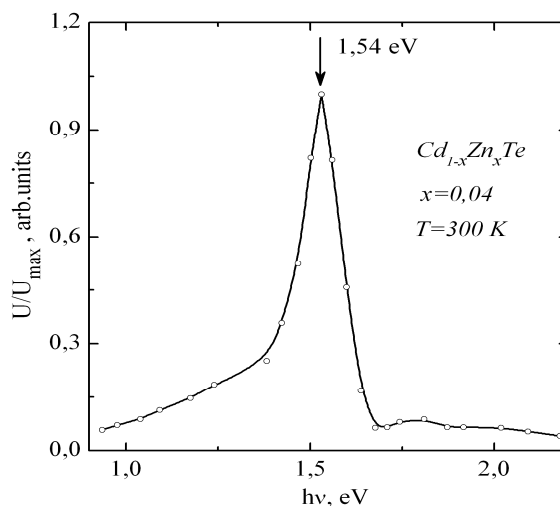


Рис. 5. Спектральний розподіл фотонапруги структури $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$

На рис. 4 відображено зворотні вітки ВАХ однієї зі структур $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ у логарифмічному масштабі. За нахилом залежності $I=F(U)$ встановлено, що в досліджуваному інтервалі напруг $m \approx 2,6$. Таке швидке зростання струму при збільшенні напруги може зумовлюватися струмами, обмеженими просторовим зарядом у режимі рухливості [5] або в такому випадку описати залежність струму від напруги можна при врахуванні неперервного (експоненціального) розподілу пасток за енергіями [5].

Особливістю спектрального розподілу фотонапруги $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ (рис. 5) є один вузький максимум, ширина на половині висоти якого становила ~ 120 меВ. Енергетичне положення максимуму спектра фотонапруги відповідає енергії квантів світла $h\nu \approx 1,54$ еВ, що виявилось близьким до ширини забороненої зони монокристалів $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, яка оцінювалася за спектральним положенням краю оптичного поглинання й максимуму фотопровідності [2].

Також енергетичне положення максимуму фотонапруги $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ добре узгоджується з положенням максимуму спектрального розподілу відносної квантової ефективності структур $n-Ox/p-CdTe$ [7]. Фоточутливість у довгохвильовій області електромагнітного спектра, на нашу думку, зумовлена домішковим поглинанням світла.

Висновки та перспективи подальшого дослідження. За результатами досліджень можна зробити висновки, що поверхнево-бар'єрні структури $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, отримані методом термічного відпалу в повітряному середовищі монокристалів $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, проявляють фотовольтаїчні й випрямні властивості. Коефіцієнт випрямлення для кращих структур за напруги, близької до напруги відсікання (U_0), становив 20. Пряма вітка ВАХ добре описується характерним для фотодіода експоненціальним рівнянням, обернені вітки ВАХ структур $Ox/Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ – степеневим законом із показником степеня $m \approx 2,6$. Енергетичне положення максимуму спектра фотонапруги відповідало $h\nu \approx 1,54$ еВ, ширина максимуму на половині висоти – ~ 120 меВ.

Монокристали $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ та поверхнево-бар'єрні структури, отримані термообробкою $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ в повітрі, можуть бути використані під час розробки фотоелектроперетворювачів. Також варто зазначити, що оптимізація процесів одержання поверхнево-бар'єрних структур на основі монокристалів $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ може відкрити технологічні можливості істотного покращення фотоелектричних і випрямних властивостей.

Роботу виконано при підтримці Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетної науково-дослідної роботи № 0115U002348.

Джерела та література

1. Випрямні та фотоелектричні властивості поверхнево-бар'єрних структур, отриманих термообробкою монокристалів $Cu_{1-x}Zn_xInSe_2$ / Володимир Божко, Олексій Новосад, Василь Козер [та ін.] // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Фіз. науки. – 2013. – № 26. – С. 10–15.

2. Электричні, оптичні та фотоелектричні властивості монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x=0,04$) / В. В. Божко, О. В. Новосад, Г. Є. Давидюк [та ін.] // *Наук. вісн. Вол. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Фіз. науки.* – 2012. – № 16. – С. 34–39.
3. Поверхнево-бар'єрні структури на монокристалах $Cu_{1-x}Zn_xInSe_2$ та $Cu_{1-x}Zn_xInS_2$ / О. В. Новосад, В. В. Божко, О. В. Парасюк. [та ін.] // *Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали : матеріали доп. VII Міжнар. наук. конф., 8–12 черв. 2014 р. – Луцьк : [б. в.], 2014. – С. 201–204.*
4. Выпрямные и фотоэлектрические свойства структур, созданных термообработкой кристаллов $Cu_{1-x}Zn_xInSe_2$ / В. В. Божко, А. В. Новосад, О. Р. Герасимик, [и др.] // *Квантовая электроника : материалы IX Междунар. научн.-техн. конф., Минск, 18–21 нояб. 2013 г. – Минск, 2013. – С. 202.*
5. Ламперт М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк. – М. : Мир, 1973. – 416 с.
6. Получение и свойства изотипных гетероструктур на основе $n-CuInSe_2$ / М. А. Магомедов, Г. А. Медведкин, В. Ю. Рудь [и др.] // *ФТП.* – 1992. – Т. 26, № 3. – С. 556–558.
7. Создание и фотоэлектрические свойства структур окисел- $CdTe$ / Г. А. Ильчук, В. И. Иванов-Омский, Ю. В. Рудь [и др.] // *ФТП.* – 1999. – Т. 34, № 9. – С. 1099–1102.
8. Фотопреобразование в гетероструктурах $CdTe$ и его аналогов с белком / Ю. В. Рудь, В. Ю. Рудь, И. В. Боднар [и др.] // *ФТП.* – 1999. – Т. 33, № 10. – С. 1201–1204.
9. Verger L. Characterization of $CdTe$ and $CdZnTe$ detectors for gamma-ray imaging applications / L. Verger, M. Boitel, M. C. Gentet // *Nucl. Instr. Meth. Physics Res. A.* – 2001. – Vol. 458, №1–2. – P. 297–309.
10. Christian Scheiber. Medical applications of $CdTe$ and $CdZnTe$ detectors / Christian Scheiber, George C. Giakos. // *Nucl. Instr. Meth. Physics Res. A.* – 2001. – Vol. 458, №1-2. – P. 12–25.
11. Effect of thermal oxidation on the electrical conductivity and photoresponse of $In_2O_3 / CuInSe_2$ structures / M. A. Abdullaev, I. K. Kamilov, D. Kh. Magomedova [et al.] // *Inorganic Materials.* – 2007. – Vol. 43, № 12. – P. 1279–1283.
12. Effect of the preparation procedure and In_2O_3 thickness on the electrical and photovoltaic properties of $In_2O_3/CuInSe_2$ heterostructures / M. A. Abdullaev, I. K. Kamilov, D. Kh. Magomedova [et al.] // *Inorganic Materials.* – 2004. – Vol. 40, №11. – P. 1181–1185.
13. Fabrication and properties of photosensitive structures of $Cu_{1-x}Zn_xInSe_2$ single crystals / O. V. Novosad, V. V. Bozhko, O. V. Parasyuk [et al.] // *Фізика і технологія тонких плівок та наносистем : матеріали XIV Міжнар. конф., 20–25 трав., 2013 р. – Івано-Франківськ : [б. в.], 2013. – С. 409.*
14. Rogalski A. Infrared Photon Detectors / A. Rogalski. – Bellingham : WA: SPIE Optical Engineering Pres, 2002. – 568 p.
15. Satoshi Miyajima. Extraction of mean free path of charge carriers in $CdZnTe$ crystals from measured full-energy peaks / Miyajima Satoshi, Sakuragi Hideaki, Matsumoto Masao // *Nucl. Instr. Meth. Physics Res. A.* – 2002. – Vol. 485, №3. – P. 533–538.

Новосад Алексей, Божко Владимир, Богданюк Николай, Божко Неонила. Фоточувствительность и механизмы протекания тока в поверхностно-барьерных структурах оксид- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$. Термическим окислением в воздушной среде монокристаллов $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ при $T=570$ °C и на протяжении 40 минут получены поверхностно-барьерные структуры оксид- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$. Исследованы их стационарные вольт-амперные характеристики и проанализированы механизмы протекания тока. Коэффициент выпрямления для лучших структур при напряжении, близком к напряжению отсечки (U_0), составлял 20. Прямые ветви ВАХ хорошо описываются свойственным фотодиоду экспоненциальным уравнением. Обратные ветви ВАХ структур оксид- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ описываются степенным законом с показателем степени $m \approx 2,6$. Показано, что поверхностно-барьерные структуры оксид- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ проявляют фотовольтаические свойства. Особенностью спектров фотонапряжения есть один узкий максимум с шириной на половине высоты ~ 120 мэВ и энергетическим положением, соответствующим энергии квантов света $h\nu \approx 1,54$ эВ.

Ключевые слова: монокристаллы, поверхностно-барьерные структуры, вольт-амперная характеристика, фотовольтаический эффект.

Novosad Oleksiy, Bozhko Volodymyr, Bohdanyuk Mykola, Bozhko Neonila. The Photosensitivity and Passing Current Mechanisms of Oxide- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ Surface-barrier Structures. In this work photosensitive oxide- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ surface-barrier structures of $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ single crystals with p-type conductivity has been produced and studied. Photosensitive surface-barrier structures were produced by heat-treatment of monocrystalline p- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ plates in the air at temperature near 570 °C for $t \approx 40$ min. The stationary current-voltage characteristics of these surface-barrier structures are studied. The current mechanisms and the photosensitivity processes of the structures are being discussed. Rectification coefficient for the best structures, at a voltage close to the cutoff voltage (U_0) was ~ 20 . For these structures, the initial portion forward of the current-voltage characteristic is described with the conventional diode equation. The reverse steady-state current-voltage characteristic of oxide- $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ surface-barrier structures follows a power law with the $m \approx 2,6$ exponent. On the spectrum of photovoltage, there is one with a

narrow peak width at half height of ~ 120 meV. The energy position of the maximum the photovoltage was equal to $h\nu \approx 1,54$ eV.

Key words: single crystals, surface-barrier structures, current-voltage characteristics, photovoltaic effect.

Стаття надійшла до редколегії
13. 03. 2015 р.

УДК 621. 315. 592

Іван Кітик
Галина Мирончук
Оксана Замуруєва
Олег Парасюк
Ганна Шаварова

Температурна залежність питомої електропровідності монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ ($x = 0,1; 0,2$) уздовж і перпендикулярно до шарів

Проаналізовано температурні залежності питомої електропровідності в монокристалах $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ уздовж та перпендикулярно до шарів. Показано, що в температурному інтервалі 100–300 К спостерігається провідність термозбуджених домішкових носіїв заряду по дозволений зоні й стрибова провідність за локалізованими станами.

Ключові слова: енергія активації, стрибова провідність, густина локалізованих станів.

Постановка наукової проблеми та її значення. Група талійвмісних халькогенідних сполук типу $TlB^{III}C^{VI}_2$ ($B=In, Ga, C=S, Se, Te$), до яких відносять монокристали $TlInSe_2$, має яскраву виражену шарувату структуру. Вони характеризуються анізотропними фізичними властивостями, які зумовлені кристалічною структурою [4]. Інтерес до напівпровідникових сполук цього типу викликаний перспективністю їх використання в напівпровідниковому приладобудуванні [15]. Зокрема, на основі $TlInSe_2$ і $TlInTe_2$ створено малоінерційні фоторезистори й детектори рентгенівського випромінювання. І на сьогодні потрібні напівпровідникові кристали $TlInSe_2$ активно досліджуються [1; 2; 5–7; 13]. Так, для кристалів $TlInSe_2$ вивчено електричні, фотоелектричні властивості й ті, які уможливають їх використання в дозиметрії рентгенівського діапазону. У роботі [16] вивчено вплив домішок Ag, Cu і Au на електричні властивості кристалів $TlInSe_2$.

Для розширення класу вказаних напівпровідникових кристалів та ціленапрявленої зміни їхніх фізичних параметрів, важливе дослідження катіонного заміщення в $TlInSe_2$. Раніше нами [10–12; 14] вивчено структуру, оптичні, електричні й фотоелектричні властивості кристалів на основі $TlInSe_2$. У цій роботі викладено результати дослідження механізму провідності у твердих розчинах $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ ($x=0,1; 0,2$), що утворюються в системі $TlInSe_2-GeSe_2$.

Формування мети та завдання статті. **Мета роботи** – експериментально дослідити температурну залежність питомої електропровідності монокристалів $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ ($x = 0,1; 0,2$) уздовж та перпендикулярно до шарів, а **завдання** – розглянути енергію активації домішкової провідності, оцінити густину локалізованих станів, розкид по енергіях цих станів, середню відстань стрибків носіїв заряду при різних температурах уздовж і перпендикулярно до шарів.

Методика й техніка експерименту. Ріст кристалів відбувався за методом Бріджмена-Стокбаргера у вертикальних двозонних печах, за допомогою переміщення контейнера з розплавом уздовж сталого градієнта поля печей [9]. Одержані кристали мали шарувату структуру й легко сколювалися за площинами спайності.

Для вивчення температурної залежності електропровідності твердих розчинів зразки сколювалися із середньої частини злитка вздовж площини спайності та мали форму паралелепіпеда. Поверхні кристалів були дзеркально гладкими, що дало змогу використовувати їх для досліджень без