

І.Г. ОРЛЕЦЬКИЙ, М.І. ПЛАЩУК, Е.В. МАЙСТРУК, М.М. СОЛОВАН,
П.Д. МАР'ЯНЧУК, С.В. НІЧИЙ

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича
(Вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58012; e-mail: i.orletskyi@chnu.edu.ua)

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НДН-ГЕТЕРОСТРУКТУР $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-CdZnTe}$

УДК 621.315.592

Досліджено умови виготовлення випрямляючих гетероструктур напівпровідник-діелектрик-напівпровідник (НДН) $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ методом спреї-піролізу тонких плівок SnS_2 на кристалічні підкладки $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ із формуванням проміжного тунельно-тонкого оксидного шару CdTeO_3 . На основі аналізу температурних залежностей ВАХ встановлена динаміка зміни енергетичних параметрів гетероструктури та з'ясована роль енергетичних станів на межі $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при формуванні прямого та зворотного струмів. На основі $C\text{-}V$ -характеристик досліджені процеси акумуляції та інверсії в НДН структурі. Запропонована модель енергетичної діаграми гетероструктури, яка добре описує експериментальні електрофізичні явища.

Ключові слова: тонка плівка, спреї-піроліз, гетероструктура, енергетична діаграма, діелектричний шар.

1. Вступ

Тонкі плівки сульфідів олова різного фазового складу характеризуються відмінними фізичними властивостями. Моносульфід олова SnS має задовільну для створення фотоактивного шару фотоперетворювачів ширину забороненої зони $E_g \approx 1,3$ еВ [1], а дисульфід олова SnS_2 $E_g \approx 2,45$ еВ [2] і сполука Sn_2S_3 із $E_g \approx 1,9$ еВ [3] є придатними для застосування в ролі фронтального шару у сонячних елементах. Плівки сульфідів утворюють хімічні елементи Sn і S, які малотоксичні, широко поширені та мають невисоку собівартість. При конструюванні фотоперетворювачів на основі гетероструктур із широкозонним фронтальним шаром плівки SnS_2 , внаслідок більшої ширини забороненої зони (відповідно меншому поглинанню світла і рекомбінації на фронтальній поверхні) [4], мають перевагу перед сполукою Sn_2S_3 . Найчастіше з використанням плівок SnS_2 виготовляються і досліджуються світлочутливі гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-SnS}$ [5, 6], однак їх ефективність невисока ($\eta \sim 1,4\%$). Дисульфід олова також застосовується для створення випрямляю-

чих гетеропереходів $n\text{-SnS}_2/p\text{-Si}$ [7] та світлочутливих в ультрафіолетовій області спектра структур $\text{SnO}_2/\text{SnS}_2$ [8].

При виготовленні тонких плівок SnS_2 віддають перевагу невакуумним методам спреї-піролізу водних і спиртових розчинів солей Sn і S [7, 9], спінокутінгу з використанням органічних розчинників [10], хімічному осадженню з розчину (CBD-метод) [11]. Нескладне обладнання даних методів дозволяє зручно корегувати режими осадження плівок для одержання необхідних фізичних властивостей.

Висока якість гетероструктур на основі $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ [12] і близькість ширини забороненої зони SnS_2 до E_g сульфиду кадмію (2,42 еВ) зумовили проведення експерименту зі створення гетероструктури на основі гетеропереходу $n\text{-SnS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та дослідження її електричних властивостей у даній роботі. Тверді розчини $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при невисоких значеннях x , порівняно із CdTe , характеризуються більшими механічною міцністю і структурною досконалістю [13, 14]. Застосування $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ збільшує шанси виготовлення якісних гетеропереходів. Вибір методу спреї-піролізу для нанесення плівок SnS_2 на поверхню $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зумовлений його низькою собівартістю та успішним використанням при виготовленні плівок сульфідів металів [15–19].

© І.Г. ОРЛЕЦЬКИЙ, М.І. ПЛАЩУК, Е.В. МАЙСТРУК,
М.М. СОЛОВАН, П.Д. МАР'ЯНЧУК,
С.В. НІЧИЙ, 2019

2. Експериментальна частина

Для виготовлення структур використовувались сколоті підкладки із вирощеного вертикальним методом Бріджмена за малого тиску парів кадмію кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ p -типу електропровідності. При температурі 295 К вони мали електропровідність $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрацію носіїв заряду $p = 3,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, рухливість дірок $\mu_H = 54,0 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Структури $n\text{-SnS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ виготовлялися нанесенням плівок SnS_2 товщиною $\sim 0,3\text{--}0,4 \text{ мкм}$ на поверхню нагрітих до температури $T_S = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ підкладок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ методом спреї-піролізу за атмосферного тиску 0,1 М водних розчинів солей $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. При піролізі утворюється бінарна сполука дисульфиду олова SnS_2 n -типу провідності ($\sigma \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) з шириною забороненої зони $E_g = 2,4 \text{ еВ}$ [6]. З врахуванням низької рухливості електронів у полікристалічних плівках $\mu = 2,43 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [9] концентрація носіїв заряду у плівках SnS_2 становить $n \approx 2,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Омічні контакти до низькоомних кристалів p типу $CdTe$ і $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з малим значенням x створюються з певними труднощами [20]. В досліджуваних гетероструктурах контакт до $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ формувався опроміненням поверхні підкладок рубіновим лазером (довжина хвилі $\lambda = 0,694 \text{ мкм}$, енергія фотонів $h\nu = 1,79 \text{ еВ}$, коефіцієнт поглинання у підкладці $\alpha = 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$). Таке лазерне

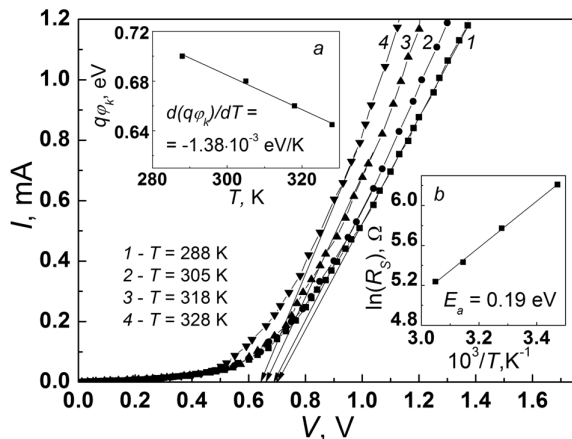


Рис. 1. Прямі гілки ВАХ гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і температурні залежності висоти потенціального бар'єра $q\varphi_k$ (вставка a) та послідовного опору R_S (вставка b)

випромінювання ініціює рекристалізацію поверхні $Cd_{1-x}Zn_xTe$, при якій відбувається випаровування компонентів напівпровідника. Через більший парціальний тиск парів Cd , порівняно із парами Te , поверхня підкладки збагачується вакансіями кадмію V_{Cd} , які є акцепторними дефектами. Висока концентрація акцепторних центрів в приповерхневій області сприяє утворенню омичного контакту при осадженні із хлорного і сульфатного водних розчинів золота та міді. Контакти до плівки $n\text{-SnS}_2$ формувалися з використанням струмопровідної пасти на основі срібла.

3. Результати та їх обговорення

Дослідження ВАХ гетеропереходів $n\text{-SnS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при прямих та зворотних напругах в температурному діапазоні $T = 288\text{--}328 \text{ К}$ вказують на випрямляючі властивості структур. Коефіцієнт випрямлення при $|V| = 1 \text{ В}$ перевищував значення $\sim 10^2$. Для визначення механізмів формування струму крізь гетероструктуру та енергетичних параметрів гетеропереходу аналізувалися прямі гілки ВАХ (рис. 1).

Оцінена екстраполяцією лінійних ділянок прямих гілок ВАХ до осі напруг висота потенціального бар'єра гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ $q\varphi_k$ при підвищенні температури від $T \approx 290 \text{ К}$ до $T = 328 \text{ К}$ лінійно зменшувалася від 0,7 еВ до 0,64 еВ (рис. 1, вставка a). Температурний коефіцієнт зміни $q\varphi_k$ у вказаному температурному діапазоні становить $d(q\varphi_k)/dT = -1,38 \cdot 10^{-3} \text{ еВ/К}$. На порядок більше значення $d(q\varphi_k)/dT$ гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, порівняно із температурним коефіцієнтом зміни ширини забороненої зони базового напівпровідника $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ $\beta = -4,01 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/К}$, є характерним проявом впливу збільшення концентрації власних носіїв заряду та ефективної густини станів у дозволених енергетичних зонах при підвищенні температури [21]. Основною складовою послідовного опору R_S гетероструктури є опір базової області $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Розрахована за залежністю $R_S = f(10^3/T)$ (рис. 1, вставка b) енергія активації провідності $E_A = 0,19 \text{ еВ}$ задовільно узгоджується із енергією іонізації акцепторного рівня нелегованого $CdTe$ і твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, який відповідає складним дефектам за участю двократно зарядженої вакансії кадмію і фонові домішки донорного типу $(V_{Cd}^{-2}D^+)$ [22].

Отримані експериментальні значення $q\varphi_k = 0,7$ еВ ($T = 290$ К) використовувалися для узгодження енергетичних параметрів зонної діаграми на основі моделі Андерсона для гетеропереходів [23] із реальним енергетичним профілем гетероструктури $n\text{-SnS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. При цьому використовувалися приведені в літературі значення спорідненостей до електрона $\chi(\text{SnS}_2) = 4,9$ еВ [3] і $\chi(\text{CdZnTe}) = 4,28$ еВ [12], а також ширини заборонених зон $E_g(\text{CdZnTe}) = 1,53$ еВ [24] і отримуваних спреї-піролізом тонких плівок $E_g(\text{SnS}_2) = 2,4$ еВ [16]. Розташування рівня Фермі в заборонених зонах відносно дна зони провідності SnS_2 ($\delta_1 = 0,1$ еВ) і стелі валентної зони $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($\delta_2 = 0,26$ еВ) визначалося із виразів для концентрації рівноважних носіїв заряду [25]. Розраховане значення $\delta_1 = 0,1$ еВ для тонких плівок SnS_2 добре узгоджується з енергетичними параметрами дисульфиду олова, які використовуються для моделювання електронних приладів [26].

Згідно з моделлю Андерсона контактна різниця потенціалів на гетеропереході $n\text{-SnS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ дорівнює $q\varphi_k = 0,55$ еВ, що відрізняється від значення $q\varphi_k = 0,7$ еВ, яке спостерігається в експерименті. Причиною даної розбіжності є утворення на межі поділу матеріалів тунельно-тонкого високоомного шару (діелектрика) CdTeO_3 . В процесі виготовлення гетероструктури методом спреї-піролізу підкладки $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ знаходяться за умов атмосферного тиску при температурі $T_S \approx 350$ °С, якої достатньо для формування тонкої оксидної плівки. Виготовлена гетероструктура $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ відноситься до структур напівпровідник-діелектрик-напівпровідник (НДН). У роботі [27] відзначається утворення плівки CdTeO_3 товщиною до 50 нм при термічному окисненні поверхні $p\text{-CdTe}$ за температур 100–500 °С. Тунельно-тонкий оксидний шар здатний збільшувати висоту потенціального бар'єра Шотткі Cr/CdTe і Au/CdTe на величину 0,1 еВ і більше [28, 29].

Оксид CdTeO_3 характеризується шириною забороненої зони $E_g \approx 4$ еВ і спорідненістю до електрона $\chi = 1,3$ еВ [29, 30]. Енергетична діаграма гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, яка добре корелює із електричними властивостями при спаді напруги на діелектричному шарі $V_d = 0,15$ В, показана на рис. 2. Особливістю межі по-

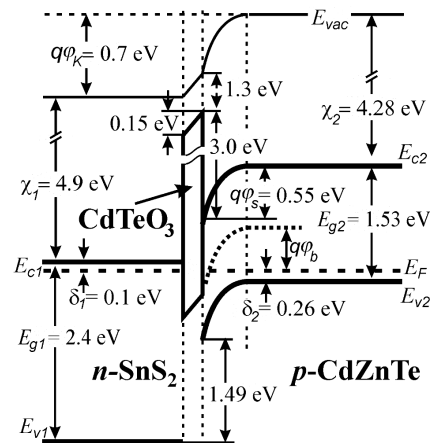


Рис. 2. Енергетична діаграма НДН гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

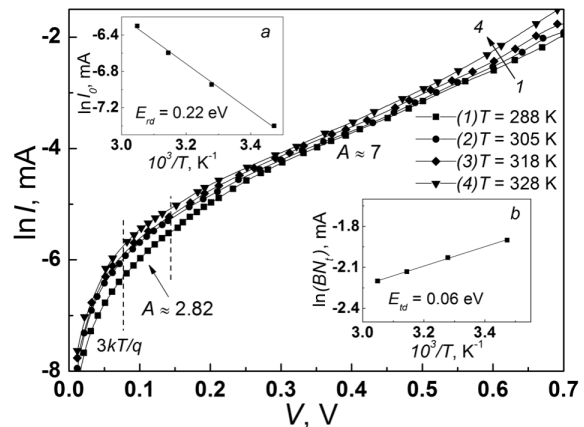


Рис. 3. Прямі гілки ВАХ гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в напівлогарифмічних координатах при різних температурах T та визначенні глибини залягання рекомбінаційного рівня E_{td} в ОПЗ (вставка a) і енергії активації E_{td} пасток (вставка b) на межі $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

ділу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ є розриви зони провідності $\Delta E_C \approx 3$ еВ і валентної зони $\Delta E_V \approx 0,5$ еВ.

Для визначення механізмів протікання прямих струмів крізь гетероструктуру $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ використовувалася ВАХ в координатах $\ln I = f(V)$ (рис. 3). При прямих зміщеннях $3kT/q < V < 0,15$ В нахил до осі напруг залежностей $\ln I = f(V)$ характеризується коефіцієнтом неідеальності ВАХ $A \approx 2,8$. При зниженні вислідок прямого зміщення висоти бар'єра на гетероструктурі до величини $q\varphi_k = 0,15$ еВ основним механізмом формування струму є рекомбінація електронів в області просторового заряду

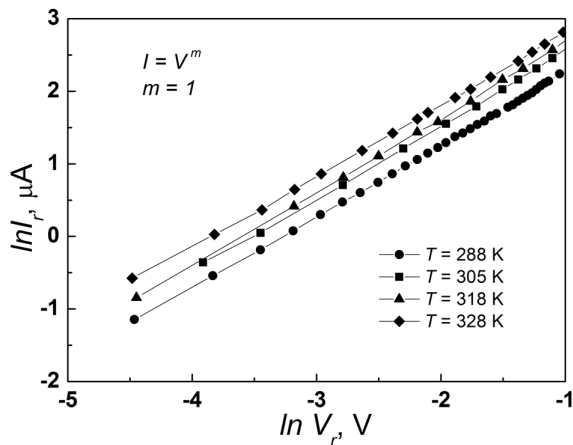


Рис. 4. Зворотні гілки ВАХ гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($-0,3 < V < 0$ В)

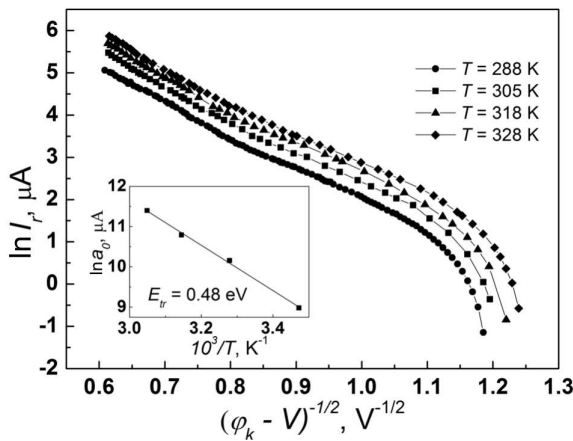


Рис. 5. ВАХ гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при зворотному зміщенні $V_r > 0,5$ В при різних температурах T і температурна залежність параметра a_0 (вставка)

(ОПЗ), яка розміщена в $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Енергія активації $E_{\text{rd}} = 0,22$ еВ рекомбінаційних процесів в ОПЗ, яка визначалася із побудованої залежності $\ln I_0 = f(10^3/T)$ (рис. 3, вставка а) шляхом екстраполяції лінійних ділянок у діапазоні прямих зміщень $3kT/q < V < 0,15$ В до осі $\ln I$, вказує на участь у формуванні рекомбінаційних струмів енергетичних станів $E_V + 0,22$ еВ в забороненій зоні $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. При прямих напругах $0,15 < V < 0,7$ В залежності $\ln I = f(V)$ характеризуються коефіцієнтом $A \approx 7$. Високі значення спостерігаються в анізотипних гетеропереходах з подібним енергетичним профілем зонної діаграми

[31] і є результатом формування прямих струмів переходом електронів на стани в забороненій зоні на межі поділу напівпровідників та подальшим їх тунелюванням у валентну зону напівпровідника p -типу провідності.

При тунелюванні електронів крізь CdTeO_3 і їх захопленні пастками в забороненій зоні на межі поділу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та подальшому тунелюванні у валентну зону $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ прямий струм описується виразом [31]:

$$I(V) = BN_t \exp(-\alpha(\varphi_k - V)), \quad (1)$$

де B – постійна, N_t – концентрація пасток у забороненій зоні, α – величина, яка залежить від ефективної маси електронів на локалізованих станах у забороненій зоні на межі гетеропереходу, діелектричної проникності і концентрації акцепторної домішки. Оскільки заповнення електронних пасток визначається функцією розподілу Фермі–Дірака, то величина BN_t експоненційно залежить від температури і за тангенсом кута нахилу залежності $\ln(BN_t) = f(10^3/T)$ можна знайти енергію активації $E_{\text{td}} = 0,06$ еВ (рис. 3, вставка б), яка відповідає розташуванню пасток відносно максимуму висоти бар'єра для дірок у валентній зоні.

Зворотні гілки ВАХ гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при температурах $T = 288\text{--}328$ К в діапазоні напруг від $-0,3 < V < 0$ В ($0 < V_r < 0,3$ В) описуються степеневим законом $I \sim V^m$ зі значенням $m \approx 1$ (рис. 4). Така залежність $I_r = f(V_r)$ характерна струмам, які обмежені негативним просторовим зарядом електронів в ОПЗ $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ біля межі поділу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [32].

При зворотних напругах $V_r > 0,3$ В ВАХ гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ описується виразом [23]:

$$I_{\text{rev}}^t = a_0 \exp(-b_0(\varphi_k - V)^{1/2}), \quad (2)$$

де a_0 – параметр, який визначається ймовірністю заповнення електронами енергетичних рівнів, з яких відбувається тунелювання, b_0 – визначає швидкість зміни струму від напруги.

Згідно з (2) ВАХ в координатах $\ln I_{\text{rev}}^t = f(\varphi_k - V)^{-1/2}$ є лінійною (рис. 5). Температурна залежність параметра a_0 дозволяє визначити (у першому наближенні $\ln a_0 \sim -E_a/kT$ [33]) глибину залягання рівня у забороненій зоні $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$,

з якого відбувається тунелювання електронів при утворенні зворотного струму. Значення a_0 отримується екстраполяцією лінійних ділянок $\ln I_{\text{rev}}^t = f(\varphi_k - V)^{-1/2}$ до осі ординат. Визначена з температурної залежності в діапазоні $288 < T < 328$ К параметра a_0 (рис. 5, вставка) глибина розташування рівня становить 0,48 еВ відносно стелі валентної зони $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Отримане значення добре узгоджується з глибиною залягання акцепторних рівнів складних дефектів за участю двократно зарядженої вакансії кадмію [22].

Присутність у гетероструктурі $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ високоомного шару CdTeO_3 зі схожими до діелектрика властивостями здійснює характерний для структур метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) [24] вплив на $C-V$ -характеристики (рис. 6). Залежність $C = f(V)$ визначається ємністю C_i високоомного шару (діелектрика) CdTeO_3 , дифузійною ємністю C_D приконтатної області напівпровідника $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, а також пов'язаною із поверхневими зарядами біля межі поділу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ємністю C_S . Еквівалентна схема структури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зображена на рис. 7, а. Загальна ємність гетероструктури визначається співвідношенням:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_D + C_S} + \frac{1}{C_i}. \quad (3)$$

В досліджуваній гетероструктурі $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ за відсутності зміщення ($V = 0$ В) внаслідок різниці робіт виходу електронів $n\text{-SnS}_2$ і $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ у напівпровіднику $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ у приконтатній із CdTeO_3 області формується інверсний шар ($q\varphi_s > q\varphi_b$) зі значною концентрацією електронів (рис. 2). Для цього шару характерна висока дифузійна ємність C_D . Повна ємність структури при $V = 0$ В дорівнює $C = 522$ пФ (при $f = 10$ кГц) і визначається, як вказує подальший аналіз, дифузійною ємністю C_D , оскільки при частоті змінного сигналу 10 кГц $C_D < C_i$.

При прямих зміщеннях гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (ділянка 1, рис. 6) відбувається зниження дифузійної ємності інверсного шару електронів і загальна ємність структури ($C \approx C_D$) також зменшується. За прямих напруг, коли рівень Фермі перетинає рівень середини забороненої зони $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ біля межі поді-

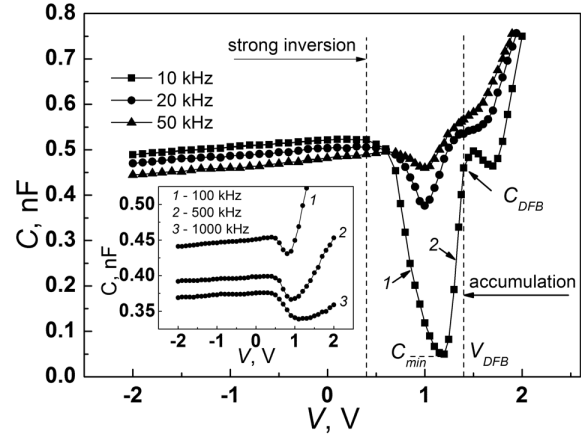


Рис. 6. $C-V$ -характеристики гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при частотах 10–50 кГц і 100–1000 кГц (вставка)

лу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зі сторони напівпровідника виникає збіднена на дірки область, яка діє як увімкнутий послідовно із CdTeO_3 діелектрик. У такому випадку зростання прямої напруги призводить до зменшення контактної різниці потенціалів між CdTeO_3 і $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. При цьому зменшується товщина збідненої області та збільшується її ємність. Це призводить до зростання повної ємності гетероструктури (ділянка 2, рис. 6). Подальше збільшення прямої напруги призводить до реалізації умов плоских енергетичних зон за контактної різниці потенціалів між CdTeO_3 і $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ $q\varphi_s = 0$.

Особливістю досліджуваної структури порівняно з класичними МДН структурами [25] є те, що послідовність переходу від умов плоских зон з ємністю C_{DFB} до виникнення і розширення збідненої області (зменшення C_D відносно C_{DFB}), та утворення інверсного шару (зростання C_D) відбуваються при зниженні прямої напруги в діапазоні прямих зміщень 0,4 В–1,4 В (рис. 6). При переході до умов сильної інверсії ($q\varphi_b(inv) \approx 2q\varphi_b$) товщина збідненої області виходить на насичення, а її максимальна величина W_m визначається співвідношенням [25]:

$$W_m = \sqrt{\frac{4kT\epsilon_0\epsilon_s \ln(N_a n_i)}{N_a q^2}}, \quad (4)$$

де $N_a = p_p$ (при $T = 300$ К); $n_i = 10^6$ см⁻³ – власна концентрація носіїв заряду у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$;

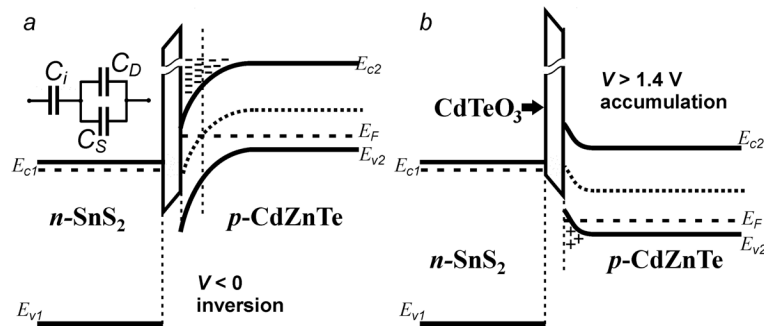


Рис. 7. Енергетична діаграма гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в режимах інверсії (а) та акумуляції (б)

ϵ_S – діелектрична проникність напівпровідника ($\epsilon_S(\text{CdZnTe}) = 10$ [12]); $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Розрахована згідно з (4) максимальна товщина інверсійного шару у приконтактній області $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ дорівнює $W_m = 1,84$ мкм. При зворотних зміщеннях $V < 0$ В гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ густина заряду всередині інверсійного шару зростає, зовнішнє електричне поле не проникає в цей шар, і подальше розширення області інверсії настільки незначне, що не відображається у зміні ємності C_D на експериментальному графіку ВФХ (рис. 6) в діапазоні напруг $-2 \text{ В} < V < 0$ В. Незначне зменшення ємності C структури при збільшенні зворотного зміщення за вимірювання на частотах $10\text{--}50$ кГц пов'язане зі зменшенням внеску у загальну ємність ємності C_S поверхневих станів межі поділу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($C = C_D + C_S$).

Величина мінімальної ємності C_{\min} , за якої настає сильна інверсія, визначається співвідношенням [25]:

$$C_{\min} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_S}{d + \epsilon_i \epsilon_S^{-1} W_m}, \quad (5)$$

де d – товщина діелектрика (CdTeO_3); ϵ_i – діелектрична проникність діелектрика ($\epsilon_i(\text{CdTeO}_3) \approx 16$ [34]).

Товщина діелектричного шару CdTeO_3 в гетероструктурі $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, згідно з оцінкою за виразом (5) із використанням (4) та експериментального значення $C_{\min} \approx 50$ пФ, становить $d \approx 50$ нм.

Дифузійна ємність напівпровідника ($p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) C_{DFB} за умови плоских зон може

бути розрахована на основі співвідношення [25]:

$$C_{\text{DFB}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_S}{L_D}, \quad (6)$$

де L_D – довжина екранування Дебая.

Довжина екранування Дебая, розрахована для $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ із концентрацією дірок $p_p = 3,5 \times 10^{14}$ см $^{-3}$ за формулою:

$$L_D = \sqrt{\frac{kT \epsilon_0 \epsilon_S}{p_p q^2}}, \quad (7)$$

дорівнює $L_D \approx 0,21$ мкм.

Ємність гетероструктури за умови плоских зон із $C \approx 451$ пФ і спостерігається на експериментальному графіку ВФХ при прямому зміщенні $V = V_{\text{FB}} \approx 1,4$ В. З врахуванням спаду напруги ΔV_{RS} на послідовному опорі структури (згідно з ВАХ при $V = 1,4$ В протікає прямий струм $I = 1,4$ мА і при $R_S = 500$ Ом $\Delta V_R \approx 0,7$ В), отримується добре узгодження параметрів енергетичної діаграми (рис. 2) із експериментальними даними ВФХ. Безпосередньо до гетеропереходу згідно з діаграмою і ВФХ за умови плоских зон прикладається пряма напруга $V = 0,7$ В.

При збільшенні прямої напруги $V > V_{\text{FB}}$ в приконтактній області в $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ відбувається вигин енергетичних зон у протилежному відносно інверсії напрямку (рис. 7, б) із утворенням збагаченого на основні носії заряду шару. Акумуляція дірок при збільшенні напруги призводить до збільшення дифузійної ємності структури. При зміні прямої напруги від $V_{\text{FB}} = 1,4$ В до $V_{\text{FB}} + 0,3$ В на ВФХ гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ спостерігається максимум ємності

при напрузі $V \approx 1,5$ В. Він відображає внесок у загальну ємність структури ємності енергетичних станів на межі поділу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($C = C_D + C_S$). Динаміка зміни ємності станів C_S у діапазоні напруг 1,4 В до 1,7 В пов'язана зі зміною положення рівня Фермі на межі поділу від $E_F - E_V = 0,26$ еВ до $E_F - E_V = 0$ еВ. Максимум ємності відповідає модуляції при вимірюванні змінним сигналом заряду енергетичних станів, які знаходяться на глибині $\approx 0,16$ еВ відносно стелі валентної зони. При напрузі $V > 1,5$ В ці стани іонізуються (створюють позитивний заряд на межі) і не дають внеску у загальну ємність, яка на ділянці ВФХ від 1,5 до 1,7 В зменшується до значень дифузійної ємності. При $V > 1,7$ В дифузійна ємність продовжує зростати внаслідок акумуляції дірок.

При частотах змінного сигналу $f > 10$ кГц дифузійна ємність структури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, яка пов'язана з інверсійним шаром ($V < 0$ В) зменшується (рис. 6). Знижується здатність електронів, яка визначається швидкістю генерації і рекомбінації в приконтактній області $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, слідувати за змінним сигналом. Проте, навіть при частоті $f = 1$ МГц спостерігається високе ($C_D > C_{\min}$) значення ємності порівняно з МДН структурами на основі метал/ $\text{CdTeO}_3/p\text{-CdTe}$ [27, 35], для яких при $f = 1$ МГц $C_D = C_{\min}$, що свідчить про вищу граничну частоту гетероструктур $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Зміна вигляду $C-V$ -характеристик при прямому зміщенні ($V > 0$ В) зі зростанням частоти вимірювання $f > 10$ кГц пов'язана із впливом заряду поверхневих станів межі поділу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. При $V > 0$ В рівень Фермі на межі поділу зміщується вниз, поверхневі стани звільняються від електронів і заряджаються позитивно. Цей позитивний заряд зменшує поверхневий потенціал φ_S . У режимі акумуляції ($V > 1,4$ В) для досягнення заданого значення поверхневого потенціалу φ_S напівпровідника необхідно прикласти до структури більшу напругу. Зі збільшенням частоти позитивний поверхневий заряд зростає і відбувається зсув ділянки ВФХ структури, яка пов'язана з акумуляцією, вздовж осі напруг. Особливо помітний даний зсув на ВФХ, виміряних при частотах 100 кГц, 500 кГц і 1000 кГц (рис. 6, вставка). У режимі інверсії в діапазоні прямих напруг 0–1 В електричне поле позитивно заряджених поверхне-

вих станів співнаправлене з електричним полем інверсійного шару, що призводить до зміщення інверсійної ділянки в сторону більших напруг. Також співнаправленими є електричні поля поверхневого заряду з електричним полем збідненої області, що зменшує товщину цієї області та збільшує мінімальне значення ємності C_{\min} гетероструктури. З підвищенням частоти зменшується ємність, яка пов'язана із зарядом і розрядом енергетичних станів з енергією $E_V + 0,16$ еВ на межі поділу $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

4. Висновки

Методом спреї-піролізу 0,1 М водних розчинів солей $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ на нагрітій до $T_S = 350$ °С поверхні кристалічних пластин $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ виготовлені випрямляючі НДН-гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ із вбудованою контактною різницею потенціалів $\varphi_k \approx 0,7$ В. Електричне поле контакту розподілене між збідненою на основні носії заряду областю $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ і тунельно-тонким діелектричним шаром CdTeO_3 . За умов спреї-піролізу плівки SnS_2 при $T_S = 350$ °С на поверхні $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ формується оксид CdTeO_3 товщиною до ~ 50 нм. В області прямих зміщень гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при напругах до 0,15 В струм протікає шляхом рекомбінації в ОПЗ, яка розташована в приконтактній області $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. При прямих зміщеннях $V > 0,15$ В основним механізмом проходження струму є захоплення електронів пастками на межі $\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (енергетичні стани на 0,06 еВ вище піка валентної зони) з подальшим тунелюванням у валентну зону $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Зворотний струм при напругах до 0,3 В обмежений областю просторового заряду вільних носіїв заряду. Зростання зворотної напруги вище 0,3 В призводить до тунелювання електронів з енергетичних рівнів $E_V + 0,48$ еВ забороненої зони $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ у зону провідності $n\text{-SnS}_2$. $C-V$ -характеристики гетероструктури $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ визначаються процесами акумуляції, збіднення та інверсії носіїв заряду у приконтактній області $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з високими значеннями граничної частоти (>1 МГц), що сприяє застосуванню досліджених НДН-структур у швидкодіючих приладах електроніки.

1. B. Thangaraju, P. Kaliannan, Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS₂ thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 1054 (2000).
2. Y. Huang, E. Sutter, J.T. Sadowski, M. Cotlet, O.L.A. Monti, D.A. Rucke, M.R. Neupane, D. Wickramaratne, R.K. Lake, B.A. Parkinson, P. Sutter. Tin disulfide – an emerging layered metal dichalcogenide semiconductor: Materials properties and device characteristics. *ACS Nano* **8**, 10743 (2014).
3. L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Denmler, A. Walsh. Synthesis, characterization, and electronic structure of single-crystal SnS, Sn₂S₃ and SnS₂. *Chem. Mater.* **25**, 4908 (2013).
4. A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells* (Academic Press, 1983) [ISBN: 9780323145381].
5. A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz. Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **480–481**, 452 (2005).
6. A. Degrauw, R. Armstrong, A.A. Rahman, J. Ogle, L. Whittaker-Brooks. Catalytic growth of vertically aligned SnS/SnS₂ *p–n* heterojunctions. *Mater. Res. Express* **4**, 094002 (2017).
7. G.M. Kumar, F. Xiao, P. Ilanchezhian, S. Yuldashev, T.W. Kang. Enhanced photoelectrical performance of chemically processed SnS₂ nanoplates. *RSC Advances* **6**, 99631 (2016).
8. H. Chen, M. Gu, X. Pu, J. Zhu, L. Cheng. Fabrication of SnO₂/SnS₂ heterostructure with enhanced visible light photocatalytic activity. *Mater. Res. Express* **3**, 065002 (2016).
9. M.R. Fadaevslam. A study of the structural, optical, and electrical properties of SnS₂:Cu optical semiconductor thin films deposited by the spray pyrolysis technique. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 2392 (2017).
10. T. Ricica, L. Strizik, L. Dostal, M. Bouska, M. Vlcek, L. Benes, T. Wagner, R. Jambor. SnS and SnS₂ thin films deposited using a spin-coating technique from intramolecularly coordinated organotin sulfides: Spin-coating deposition from organotin sulfides. *Appl. Organomet. Chem.* **29**, 176 (2015).
11. S. Gedi, V.R. Minnam Reddy, B. Pejjai, C. Park, C.-W. Jeon, T.R.R. Kotte. Studies on chemical bath deposited SnS₂ films for Cd-free thin film solar cells. *Ceram. Int.* **43**, 3713 (2017).
12. A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering, 2nd Edition* (Wiley, 2011) [ISBN: 978-0-470-72169-8].
13. J.J. Kennedy, P.M. Amirtharaj, P.R. Boyd, S.B. Qadri, R.C. Dobbyn, G.G. Long. Growth and characterization of Cd_{1-x}Zn_xTe and Hg_{1-y}Zn_yTe. *J. Cryst. Growth* **86**, 93 (1988).
14. K. Guergouri, R. Triboulet, A. Tromson-Carli, Y. Marfaing. Solution hardening and dislocation density reduction in CdTe crystals by Zn addition. *J. Cryst. Growth* **86**, 61 (1988).
15. I.G. Orletskii, P.D. Mar'yanchuk, E.V. Maistruk, M.N. Solovyan, V.V. Brus. Low-temperature spray-pyrolysis of FeS₂ films and their electrical and optical properties. *Phys. Solid State* **58**, 37 (2016).
16. I.G. Orletskii, P.D. Maryanchuk, E.V. Maistruk, M.N. Solovyan, D.P. Koziarskyi, V.V. Brus. Modification of the properties of tin sulfide films grown by spray pyrolysis. *Inorganic Materials* **52**, 851 (2016).
17. V.V. Brus, I.S. Babichuk, I.G. Orletskii, P.D. Maryanchuk, V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan, I.B. Yanchuk, M.M. Solovyan, I.V. Babichuk. Raman spectroscopy of Cu–Sn–S ternary compound thin films prepared by the low-cost spray-pyrolysis technique. *Appl. Opt.* **55**, B158 (2016).
18. I.G. Orletskii, P.D. Mar'yanchuk, M.N. Solovyan, V.V. Brus, E.V. Maistruk, D.P. Koziarskyi, S.L. Abashin. Optical properties and mechanisms of current flow in Cu₂ZnSnS₄ films prepared by spray pyrolysis. *Phys. Solid State* **58**, 1058 (2016).
19. I.G. Orletskii, P.D. Mar'yanchuk, M.N. Solovyan, E.V. Maistruk, D.P. Koziarskyi. Peculiarities in electrical and optical properties of Cu₂Zn_{1-x}Mn_xSnS₄ films obtained by spray pyrolysis. *Tech. Phys. Lett.* **42**, 291 (2016).
20. J.P. Ponpon. A review of ohmic and rectifying contacts on cadmium telluride. *Solid-State Electron.* **28**, 689 (1985).
21. Y. Xi, T. Gessmann, J. Xi, J.K. Kim, J.M. Shah, E.F. Schubert, A.J. Fischer, M.H. Crawford, K.H. Bogart, A.A. Allerman. Junction temperature in ultraviolet light-emitting diodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7260 (2005).
22. O.A. Matveev, A.I. Terent'ev. Basic principles of post-growth annealing of CdTe:Cl ingot to obtain semi-insulating crystals. *Semiconductors* **34**, 1264 (2000).
23. B.L. Sharma, R.K. Purohit. *Semiconductor heterojunctions* (Pergamon Press, 1974) [ISBN:9781483280868].
24. D.J. Olego, J.P. Faurie, S. Sivananthan, P.M. Raccach. Optoelectronic properties of Cd_{1-x}Zn_xTe films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1172 (1985).
25. S.M. Sze, K.N. Kwok. *Physics of semiconductor devices* (Wiley, 2006) [ISBN: 9780471143239].
26. M.-J. Lee, J.-H. Ahn, J.H. Sung, H. Heo, S.G. Jeon, W. Lee, J.Y. Song, K.-H. Hong, B. Choi, S.-H. Lee, M.-H. Jo. Thermoelectric materials by using two-dimensional materials with negative correlation between electrical and thermal conductivity. *Nature Communications* **7**, 12011 (2016).
27. M. Suita, T. Taguchi. Thermal oxidation of CdTe surfaces and the properties of MOS diodes. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **283**, 268 (1989).
28. J.G. Werthen, J.P. Haring, R.H. Bube. Correlation between cadmium telluride surface oxidation and metal junctions. *J. Appl. Phys.* **54**, 1159 (1983).
29. F.F. Wang, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. Properties of metal-semiconductor and metal-insulator-semiconductor junctions on CdTe single crystals. *J. Appl. Phys.* **65**, 3552 (1989).

30. V.P. Singh, J.C. McClure. Design issues in the fabrication of CdS–CdTe solar cells on molybdenum foil substrates. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **76**, 369 (2003).
31. A.G. Milnes, D.L. Feucht. *Heterojunctions and metal-semiconductor junctions* (Academic Press, 1972) [ISBN: 0124980503].
32. M.A. Lampert, P. Mark. *Current injection in solids* (Academic Press, 1970) [ISBN: 9780124353503].
33. P.M. Gorley, Z.M. Grushka, V.P. Makhniy, O.G. Grushka, O.A. Chervinsky, P.P. Horley, Y.V. Vorobiev, J. Gonzalez-Hernandez. Current transport mechanisms in $n\text{-InSe}/p\text{-CdTe}$ heterojunctions. *Phys. Stat. Sol. (c)* **5**, 3622 (2008).
34. M.Y. El Azhari, M. Azizan, A. Bennouna, A. Outzourhit, E.L. Ameziane, M. Brunel. Preparation and characterization of CdTeO₃ thin films. *Thin Solid Films* **366**, 82 (2000).
35. T.L. Chu, S.S. Chu, S.T. Ang. Surface passivation and oxidation of cadmium telluride and properties of metal-oxide-CdTe structures. *J. Appl. Phys.* **58**, 3206 (1985).

Одержано 29.05.18

*I.G. Orletskyi, M.I. Ilashchuk, E.V. Maistruk,
M.M. Solovan, P.D. Maryanchuk, S.V. Nychyi*

ELECTRICAL PROPERTIES OF SIS
HETEROSTRUCTURES $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-CdZnTe}$

S u m m a r y

Conditions for the production of rectifying semiconductor–insulator–semiconductor (SIS) heterostructures $n\text{-SnS}_2/\text{CdTeO}_3/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ with the use of the spray-pyrolysis of SnS₂ thin films on $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystalline substrates with the formation of an intermediate tunnel-thin CdTeO₃ oxide layer have been studied. By analyzing the temperature dependences of the current-voltage characteristics, the dynamics of the heterostructure energy parameters is determined, and the role of energy states at the CdTeO₃/ $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ interface in the formation of forward and reverse currents is elucidated. By analyzing the capacity-voltage characteristics, the processes of charge accumulation and inversion in SIS structures is considered. An energy diagram of the examined heterostructure, which well describes experimental electro-physical phenomena, is proposed.