## НАПІВПРОВІДНИКИ І ДІЕЛЕКТРИКИ

# І.Г. ОРЛЕЦЬКИЙ, М.І. ІЛАЩУК, Е.В. МАЙСТРУК, Г.П. ПАРХОМЕНКО, П.Д. МАР'ЯНЧУК

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

### ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЕНЕРГЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ФОТОЧУТЛИВИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe

Досліджено умови виготовлення фотодіодних ізотипних гетероструктур  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$  методом спрей-піролізу тонких плівок біксбіту  $\alpha-Mn_2O_3$  на кристалічні підкладинки n-CdZnTe. За температурними залежностями I-V-характеристик проаналізовано механізми тунелювання електронів крізь енергетичний бар'єр гетеропереходу при прямому та зворотному струмах. З'ясована роль енергетичних станів на межсі  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$  у формуванні параметрів бар'єра. На основі C-V-характеристик встановлено динаміку зміни і взаємозв'язок ємнісних параметрів тонкої плівки  $n-Mn_2O_3$  та інверсійного шару n-CdZnTe. Представлено модель енергетичної діаграми гетеропереходу  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$ . Проаналізовано фотоелектричні властивості гетероструктури.

*Ключові слова*: тонка плівка, спрей-піроліз, гетероструктура, енергетична діаграма, фотодіод.

#### 1. Вступ

УЛК 621.315.592

Оксид марганцю Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відомий у кристалічних модифікаціях кубічної фази біксбіту  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, орторомбічної –  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перовскіту –  $\zeta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тетрагональної  $\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та фази корунда  $\varepsilon$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. Найбільш стабільною в умовах навколишнього середовища є кубічна фаза біксбіту *α*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вона зберігає свої властивості в широкому інтервалі температур (до ~1200 K) і тисків (до  $\sim 27$  ГПа) [1].  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є широко розповсюдженим, нетоксичним та економічно вигідним матеріалом. Він привертає увагу своїм широким спектром енергетичних та екологічних застосувань, таких як хімічна аналітика, магнітні пристрої та пристрої перетворення і зберігання енергії [2]. Напівпровідникові властивості тонких плівок оксидів марганцю використовуються при створенні фотокаталізаторів на основі 2D-2D гетеропереходів із g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [3] та із CuO<sub>x</sub> [4], гетероструктурованих електродів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для літієвих джерел енергії [5], а також газових сенсорів [6].

Тонкі плівки  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> володіють шириною забороненої зони  $E_g \approx 2,01-2,4$  eB [7,8] і є перспективними для фронтального шару гетеропереходів з напівпровідниками, які володіють високим коефіцієнтом поглинання світла. Така конструкція фотоприймачів є оптимальною для ефективного перетворення енергії випромінювання в електричний сигнал [9].

При виготовленні тонких плівок  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовують методи спрей-піролізу [8,10], гідротермальний метод [11], метод твердотільних реакцій у MnO<sub>2</sub> при термообробці [12], електроосадження [13], золь-гель метод [14]. Метод спрей-піролізу виділяється серед інших нескладним обладнанням і зручністю корекції режимів осадження плівок  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для одержання заданих фізичних властивостей.

<sup>©</sup> І.Г. ОРЛЕЦЬКИЙ, М.І. ІЛАЩУК, Е.В. МАЙСТРУК, Г.П. ПАРХОМЕНКО, П.Д. МАР'ЯНЧУК, 2021

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 9



**Рис. 1.** Спектральна залежність коефіцієнтів пропускання (вставка) і поглинання світла для плівок  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, виготовлених методом спрей-піролізу

При нанесенні оксидних плівок на підкладки CdTe [15,16] і твердих розчинів  $Cd_{1-x}Zn_x$ Te [17,18] створюються якісні діодні структури, що зумовило проведення експерименту з виготовлення гетероструктури на основі гетеропереходу  $n-Mn_2O_3/n$ -CdZnTe та дослідження її електричних і фотоелектричних властивостей у даній роботі. Тверді розчини  $Cd_{1-x}Zn_x$ Te при значеннях  $x \leq 0,1$ , характеризуються кращими механічною міцністю і структурною досконалістю порівняно із CdTe [19, 20], через що їх було використано в ролі підкладок для нанесення  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вибір методу спрей-піролізу для виготовлення тонких плівок  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зумовлений його низькою собівартістю та успішним використанням при виготовленні плівок  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15].

#### 2. Експериментальна частина

Для виготовлення гетероструктур використовувались сколоті підкладки товщиною ~1 мм із вирощених вертикальним методом Бріджмена кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x \leq 0,1$ ) електронного типу електропровідності. При температурі T = 295 К вони володіли питомою електропровідністю  $\sigma = 1,4$  Ом<sup>-1</sup>· см<sup>-1</sup> при концентрації вільних носіїв заряду  $n = 8,75 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> та холлівській рухливості електронно  $\mu_H = 1000$  см<sup>2</sup>· В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Ізотипні гетероструктури  $n-\text{Mn}_2\text{O}_3/n-\text{CdZnTe}$ виготовлялися вирощуванням плівок  $n-\text{Mn}_2\text{O}_3$ товщиною  $w \approx 0,5$  мкм на поверхнях підкладок n-CdZnTe методом спрей-піролізу. Температура підкладок в процесі піролізу підтримувалася на рівні  $T_S = 350$  °C. Спрей-піроліз відбувався в умовах атмосферного тиску. Для створення аерозолю над підкладками використовувався 0,1 М розчин солі  ${\rm MnCl}_2 \cdot 4{\rm H}_2{\rm O}$  в бідистильованій воді. В результаті піролізу солі при взаємодії з киснем атмосфери утворюється плівка бінарної напівпровідникової сполуки  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (біксбіт) *n*-типу провідності з питомим опором при кімнатній температурі  $\rho \approx 10^7 \ {\rm OM} \cdot {\rm cm}$  і шириною забороненої зони  $E_g \approx 2.12 \ {\rm eB}$ . Плівки *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> володіють високим питомим опором, малим коефіцієнтом дифузії для електронів  $D_n = 5 \cdot 10^{-3} \ {\rm cm}^2/{\rm c}$  [21] і мають концентрацію носіїв заряду  $n = 1, 1 \cdot 10^{12} \ {\rm cm}^{-3}$ .

Пропускання світла у видимій області досліджувалися на спектральній установці СФ-2000. Товщина плівок *α*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> визначалася за зміщенням інтерференційних ліній на сходинці плівкапідкладка за допомогою мікроінтерферометра Лінника МИИ-4. Омічні контакти до низькоомних кристалів *n*-CdZnTe виготовляли вплавленням індію. Контакти до плівки n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> створювалися за допомогою струмопровідної пасти на основі срібла. Темнові і світлові І-V-характеристики гетероструктур *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe вимірювались апаратно-програмним комплексом на основі платформи Arduino з використанням цифрового мультиметра Agilent 34410А та програмованого джерела живлення Siglent SPD3303X. Керування вимірювальним комплексом і попередня обробка результатів дослідження здійснювалося комп'ютером у середовищі LabView з використанням створеного авторами програмного забезпечення. Дослідження вольт-фарадних (С-V) характеристик гетероструктур проводилося за допомогою LCRметра BR2876.

#### 3. Результати та їх обговорення

Плівки  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною w = 0,5 мкм, які виготовлялися методом спрей-піролізу на підкладках натрій-кальцієвого скла, характеризуються коефіцієнтом пропускання світла T = 10-35% у діапазоні довжин хвиль  $\lambda = 0,6-1$  мкм (рис. 1, вставка).

Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  розраховувався з використанням значення коефіцієнта відбивання  $R \approx 10\%$  [22] за формулою [23]:

$$\alpha = \frac{1}{w} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{2T^2} + R^2} \right].$$
 (1)

На основі спектральної залежності  $\alpha = f(h\nu)$  визначалася оптична ширина забороненої зони  $E_g$ 

плівок Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> згідно з моделлю Таука і Девіса-Мотта:

$$\alpha = \frac{B^2 (h\nu - E_g)^n}{h\nu},\tag{2}$$

де B – константа, n – константа, яка визначається типом оптичного переходу. Для прямих дозволених міжзонних переходів n = 1/2.

При екстраполяції прямолінійних ділянок залежності  $(\alpha h \nu)^2 = f(h \nu)$  до нульового значення коефіцієнта поглинання отримується оптична ширина забороненої зони  $E_g = 2,12$  еВ (рис. 1). Дана величина добре узгоджується зі значеннями  $E_g$  для тонких плівок  $Mn_2O_3$  у літературних джерелах  $E_g = 2,02$  еВ [7],  $E_g = 2,2-2,4$  еВ [8].

При дослідженні *I-V*-характеристик в температурному діапазоні T = 295-339 К (рис. 2) виявлено діодні властивості ізотипних гетеропереходів n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe. Коефіцієнт випрямлення струму при T = 295 К становив ~8,75 · 10<sup>3</sup> при |V| = 1,5 В. Прямим зміщенням гетероструктури, при яких спостерігається різке зростання струму, відповідає полярність напруги з негативниим потенціалом, прикладеним до n-CdZnTe. Зворотні зміщення характеризуються незначним струмом  $I_r < 3$  мкA у всьому діапазоні досліджуваних напруг (-2 B < V < 0 В) при негативному потенціалі на плівці n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Шляхом екстраполяції прямолінійних ділянок I-V-характеристик при прямому зміщенні до осі напруг оцінена висота потенціального бар'єра  $q\varphi_k$ гетероструктури  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$ . Встановлено, що  $q\varphi_k$  при зміні температури від  $T \approx 295$  К до T = 339 К лінійно знижується від 0,9 eB до 0,7 еВ (рис. 2, вставка). Температурний коефіцієнт  $d(q\varphi_k)/dT = -4,2 \cdot 10^{-3} \text{ eB/K}$  знаходиться у характерному для гетероструктур на основі CdZnTe діапазоні [17, 18, 24, 25]. Абсолютне значення  $d(q\varphi_k)/dT$  гетероструктури  $n-\mathrm{Mn}_2\mathrm{O}_3/n-$ CdZnTe є на порядок меншим порівняно із температурним коефіцієнтом ширини забороненої зони  $dE_{q}/dT = -4.01 \cdot 10^{-4} \text{ eB/K}$  базового напівпровідника n-CdZnTe. Така відмінність виникає через збільшення при зростанні температури ефективної густини станів  $N_C$  і  $N_V$  у дозволених енергетичних зонах та концентрації власних носіїв заряду [26].

Для аналізу електричних властивостей гетероструктури *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe використовувалася енергетична діаграма реального гетеропереходу з





**Рис. 2.** *I*-V-характеристики ізотипної гетероструктури n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe в температурному діапазоні від T = 295 K до T = 339 K і температурна залежність контактної різниці потенціалів  $q\varphi_k = f(T)$  (вставка).  $d(q\varphi_k)/dT = -4.2 \cdot 10^{-3}$  eB/K

врахуванням впливу енергетичних станів на межі поділу n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і n-CdZnTe (рис. 3, b). При побудові енергетичного профілю реального гетеропереходу n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe, який добре узгоджується з експериментальними даними, було виявлено ряд відмінностей від енергетичної діаграми, яка базується на моделі Андерсона і не враховує вплив поверхневих станів та можливості зміни енергетичних параметрів напівпровідника (спорідненості до електрона  $\chi$ ) на поверхні (рис. 3, a).

При побудові енергетичної діаграми приймали, що спорідненість до електрона при малій концентрації Zn  $\chi$ (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te)  $\approx \chi$ (CdTe)= 4,28 eB [27, 28]. Ширина забороненої зони твердого розчину  $E_q(Cd_{1-x}Zn_xTe) = 1,53$  eB [29, 30]. Для побудови діаграми використовувалася спорідненість до електрона  $\chi(Mn_2O_3) = 4,45$  eB [10], яка визначена методом Кельвін проб для виготовлених методом спрей-піролізу плівок Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Значення  $E_a(Mn_2O_3) = 2,12$  eB отримане за результатами дослідження оптичного поглинання плівок (рис. 1). Розташування рівня Фермі  $E_{\rm F}$  в заборонених зонах відносно дна зони провідності *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $(\delta_1 = E_C - E_F \approx 0.41 \text{ eB})$  i *n*-CdZnTe  $(\delta_2 = 0.1 \text{ eB})$ розраховувалися за формулами виразів для концентрації рівноважних носіїв заряду невироджених напівпровідників [31]:

$$E_C - E_F = \delta = kT ln \left[ 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{n} \right],$$
 (3)

793



**Рис.** 3. Енергетична діаграма гетероструктури n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe (T = 295 K) на основі моделі Андерсона (a) і реального гетеропереходу з врахуванням впливу енергетичних станів у забороненій зоні на межі поділу напівпровідників (b)

де  $m_n$  – ефективна маса електронів CdZnTe ( $m_n = 0.096 \cdot m_0$  [28]), або оксиду марганцю ( $m_n = 0.48 \cdot m_0$  [32]),  $E_{\rm F}$  – енергія рівня Фермі в забороненій зоні напівпровідників.

При визначенні концентрації носіїв заряду  $n = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  у тонких плівках n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за даними дослідження питомого електроопору  $\rho \approx 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см} (n = (q\rho\mu_n)^{-1})$  використовувалися дані про коефіцієнт дифузії для електронів  $D_n = 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  [21] ( $\mu_n = D_n/kT, k$  – постійна Больцмана).

Згідно з роботами виходу електронів для напівпровідників  $A(n-\text{Mn}_2\text{O}_3) = 4,86$  eB і A(n-CdZnTe) = 4,38 eB утворення ізотипного гетеропереходу  $n-\text{Mn}_2\text{O}_3/n$ -CdZnTe повинно збагачувати на основні носії заряду плівку  $n-\text{Mn}_2\text{O}_3$  і зменшувати її опір (рис. 3, *a*). Розподіл контактної різниці потенціалів між плівкою оксиду марганцю  $\varphi(n-\text{Mn}_2\text{O}_3)$  і базовим матеріалом CdZnTe  $\varphi_b$  записуються у вигляді [33]:

$$\varphi_b = \frac{\varepsilon_{S1} N_{D1}}{\varepsilon_{S2} N_{D2}} \left[ \frac{kT}{q} \left[ \exp\left(\frac{\varphi_{Mn_2O_3}}{kT}\right) - 1 \right] - \varphi_{Mn_2O_3} \right],$$
(4)

де  $\varepsilon_{S1}$  і  $\varepsilon_{S2}$  – відносні діелектричні проникності контактуючих напівпровідників,  $N_{D1}$  і  $N_{D2}$  – концентрації донорів у n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і n-CdZnTe, відповідно. Розраховані значення  $q\varphi(n$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,17 eB і  $q\varphi_b = 0,26$  eB відповідають на енергетичній діаграмі вигину зон  $E_C$  і  $E_V$ , який зображений на рис. 3, a.

Товщина збагаченої на електрони області n- $Mn_2O_3$ , яка оцінюється за виразом для довжини

екранування Дебая [24]:

$$L_D = \sqrt{\frac{kT\varepsilon_0\varepsilon_{S1}}{N_{D1}q^2}},\tag{5}$$

при  $N_{D1} = 1,1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> і  $\varepsilon_{S1} = 9,5$  [34] дорівнює  $L_D \approx 3$  мкм. Тобто плівка n-Мп<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною w = 0.5 мкм у гетероструктурі  $n - Mn_2O_3/n$ -CdZnTe, на основі таких міркувань, повністю збагачена на електрони і повинна володіти незначним електроопором. Вся зовнішня напруга, прикладена до гетеропереходу, спадатиме на збідненій області *n*-CdZnTe, а електричні властивості визначатимуться енергетичним бар'єром висотою  $q\varphi_b = 0.26$  eB. Це протирічить експериментальним значенням контактної різниці потенціалів  $\varphi_k \approx 0.9$  В (T = 295 K), яка оцінена за *I-V*характеристиками. Врахування негативного заряду енергетичних станів у забороненій зоні на межі контакту між *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і *n*-CdZnTe дозволяє узгодити експериментальні дані з енергетичними параметрами реального гетеропереходу. Електричне поле негативного заряду станів призводить до додаткового (відносно моделі Андерсона) вигину енергетичних зон в сторону більших енергій біля межі поділу матеріалів (рис. 3, b). Задовільне узгодження з експериментом отримується у випадку, коли енергія електронів на межі гетеропереходу внаслідок дії негативного заряду станів збільшена на 0,47 еВ. При цьому висота бар'єра зі сторони *n*-CdZnTe дорівнює експериментальному значенню  $\varphi_{k2} \approx 0.9$  eB, а зі сторони n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – виникає збіднена на електрони область товщиною

 $d_1$ , якій відповідає висота бар'єра  $\varphi_{k1} \approx 0.3$  eB. При побудові енергетичної діаграми гетероструктури *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe враховано вплив контакту зі срібла до плівки *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на її електричні властивості. Незважаючи на високий опір плівок *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, які виготовляються методом спрейпіролізу, застосування контакту зі срібла (робота виходу електронів A(Ag) = 4,1 eB) призводить до збагачення плівки  $(A(Mn_2O_3) = 4.86 \text{ eB})$ електронами та зменшення її опору. Подібні явища спостерігаються при збагаченні електронами із провідного прозорого оксиду (TCO) високоомних плівок буферного шару CdS у гетероструктуpax ZnO:Al/CdS/CdZnTe [35]. Через збагачення основними носіями заряду бар'єр зі сторони *n*- $Mn_2O_3$  гетероструктури  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$  має товщину  $d_1$ , яка значно менша за товщину плівки. Товщина збідненої на електрони області  $d_2$  зі сторони *n*-CdZnTe розраховувалася з використанням концентрації електронів  $n = N_D = 8.75 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ за формулою:

$$d_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{S2} \varphi_{k2}}{q N_{D2}}},\tag{6}$$

дорівнює  $d_2 \approx 0 < 35$  мкм.

Для визначення механізмів протікання прямого струму через енергетичний бар'єр гетероструктури n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe використовувалися I-V-характеристики, які побудовані в координатах ln I = f(V) (рис. 4). Дані залежності є прямолінійними із незалежним від температури кутом нахилу до осі напруг. Це характерно для тунельного механізму проходження струму за експоненційною залежністю  $I = B \cdot \exp(\alpha V)$ , яка у розгорнутому вигляді представляється виразом [36]:

$$I = BN_t \exp\left(-4(2m^*)^{1/2}q^{1/2}(\varphi_k - V)/3\hbar H\right), \quad (7)$$

де B – константа,  $N_t$  – концентрація станів, на які відбувається тунелювання,  $m^*$  – ефективна маса електронів (в даному випадку у зоні провідності  $Mn_2O_3$ ),  $\varphi_k = \varphi_k 2$  – висота бар'єра, крізь який тунелюють електрони,  $H = d_2$  – товщина бар'єра (при тунелюванні електронів із зони провідності n-CdZnTe крізь бар'єр у зону провідності n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> визначається виразом (6)).

На графіку  $\ln I=f(V)$  (рис. 4) є ділянки з різним нахилом: t<br/>g $\alpha\approx 19$ при напругах у діапазоні



**Рис. 4.** Залежності  $\ln I = f(V)$  при прямому зміщенні, прикладеному до гетероструктури n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe і різній температурі та визначення енергії активації тунельних струмів  $E_a$  (вставка)

3kT/q < V < 0.4 В і tg  $\alpha \approx 6$  при 0.4 < V < 1 В. Із врахуванням (6) і (7) кут нахилу залежностей  $\ln I = f(V)$  визначається виразом:

$$\operatorname{tg} \alpha = 4(m^*)^{1/2} q \left(\frac{N_{D2}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{S2} \varphi_{k2}}\right)^{1/2} / 3\hbar.$$
(8)

Зменшення кута нахилу при прямих напругах  $\sim 0.4$  В пов'язане зі зниженням концентрації  $N_{D2}$  електрично активної домішки в приконтактній області зі сторони *n*-CdZnTe. Для ефективного піролізу солі MnCl<sub>2</sub> з утворенням на поверхні *n*-CdZnTe плівки Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> підкладки нагріваються до 350 °C. При такій термічній дії частина атомів кадмію випаровується з приповерхневої області *n*-CdZnTe. Вакансії кадмію є акцепторами, які проявляють компенсуючу дію в *n*-CdZnTe зі зниженням концентрації електронів. Згідно з (8) відношення:

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha(3kT < V < 0,4)}{\operatorname{tg}\alpha(0,4 < V < 1)} = \left(\frac{N_{D2}}{N_{D2}^0}\right)^{1/2} \tag{9}$$

дозволяє оцінити приконтактну концентрацію  $N_{D2}^0$ зі сторони *n*-CdZnTe. При прямій напрузі ~0,4 В і звуженні збідненої на електрони області (*d*<sub>2</sub>) в *n*-CdZnTe концентрація електрично активної домішки зменшується на порядок – від  $N_{D2} = 8,75 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup> до  $N_{D2}^0 \approx 8,8 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

Заповнення електронних станів у зоні провідності  $Mn_2O_3$  визначається функцією розподілу Фермі–Дірака і величина  $BN_t$  експоненційно за-



**Рис. 5.** Механізми тунелювання носіїв заряду у гетероструктурі n- $Mn_2O_3/n$ -CdZnTe при прямому (a) та зворотному (b) зміщеннях



**Рис. 6.** Залежності  $\ln I_r = f(V)$  при зворотних напругах на гетероструктурі *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe і різній температурі та визначення енергії активації тунельних струмів  $E_a$  (вставка)

лежить від температури (рис. 4, вставка). Тангенсом кута нахилу залежностей  $\ln(BN_t) = f(10^3/T)$ визначається енергія активації тунелювання  $E_a$ відносно піка енергетичного бар'єра висотою  $\varphi_{k2}$ (рис. 3, b). Для діапазону прямих напруг 3kT/q < V < 0.4 В енергія активації дорівнює  $E_a = 0.27$  еВ і відповідає тунелюванню електронів крізь бар'єр за участю станів зони провідності нижче на 0,27 еВ від піка (рис. 5, *a*). При ~0,4 В висота бар'єра зменшується через зниження концентрації електрично активної домішки  $N_{D2}$  у приконтактній області гетеропереходу. Це добре узгоджується зі зменшенням енергії активації тунелювання при напругах 0.4 < V < 1 В до  $E_a = 0.24$  еВ.

При зворотних зміщеннях гетероструктури n- $Mn_2O_3/n$ -CdZnTe незмінний від температури кут нахилу залежностей  $\ln I_r = f(V)$  (рис. 6) вка-

зує на тунельний механізм зворотного струму  $I_r$ . В діапазоні напруг -0,3V < V < 0 В тунелювання електронів відбувається зі станів біля дна зони провідності  $Mn_2O_3$  крізь бар'єр висотою ~0,3 eB (рис. 5, b). Приймаючи до уваги достатньо велику висоту бар'єра найімовірніше тунелювання є багатоступінчатим за участю як станів у забороненій зоні n- $Mn_2O_3$ , так і станів у забороненій зоні n-CdZnTe на межі гетеропереходу і наступною рекомбінацією з дірками інверсної області n-CdZnTe. Даний механізм добре узгоджується із визначеною за експериментальними даними залежності  $\ln(BN_t) = f(10^3/T)$  (рис. 6, вставка) енергією активації тунельного струму в діапазоні напруг -0,3 < V < 0 В, яка дорівнює  $E_a = 0,3$  eB.

При зворотних зміщеннях в інтервалі напруг -2 < V < -0.3 В енергія активації зворотного тунельного струму зменшується до значення  $E_a = 0.23$  eB. Це відповідає меншій висоті енергетичного бар'єра, крізь який відбувається тунелювання. Енергетичний бар'єр зі сторони *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> висотою 0,3 eB (V = 0 B) створюється негативним зарядом станів на межі гетеропереходу п-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe. Зворотне зміщення величиною  $\sim 0.3$  В призводить до вивільнення станів від електронів (рівень Фермі на межі гетеропереходу займає нижче положення). При цьому зменшується негативний заряд станів на гетеропереході і, як наслідок, зменшується висота бар'єра для тунелювання зі сторони  $Mn_2O_3$  від 0,3 eB до 0,23 eB. Менша висота бар'єра відповідає меншій напруженості електричного поля в ньому. Для зворотного струму на залежностях  $\ln I_r = f(V)$  (рис. 6) в діапазоні напруг -2 < V < -0.3 В спостерігається менший кут нахилу лінійних ділянок tg  $\alpha \approx 1.8$ , порівняно

з кутом їх нахилу для зміщень -0.3 < V < 0 В tg  $\alpha \approx 6.1$ . Нахил залежностей  $\ln I_r = f(V)$  визначається напруженістю електричного поля E бар'єра, крізь який відбувається тунелювання [36]:

$$I = BN_t \exp\left(-4(2m^*)^{1/2}\varphi_{k1}^{1/2}/3q\hbar E\right).$$
 (10)

Зміна кута нахилу залежностей  $\ln I_r = f(V)$  та енергії активації  $E_a$  при зворотній напрузі  $V \sim$ ∼ −0,3 В свідчить про зосередження енергетичних станів у забороненій зоні на межі гетеропереходу  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$  на рівнях, які знаходяться нижче від рівноважного положення рівня Фермі на величину 0,3 eB. З аналізу енергетичної діаграми це відповідає їх розташуванню  $E \approx E_V + 0.23 \text{ eB}$ відносно стелі валентної зони n-CdZnTe. Наявність у забороненій зоні телуриду кадмію акцепторних рівнів з глибиною залягання  $E_V + (0, 2 - 0, 22)$  eB встановлена при проведенні теоретичних розрахунків енергетичних рівнів власних та домішкових точкових дефектів методом "ab anitio" [37]. Автори цитованої роботи показали, що вказані енергетичні рівні відповідають атомам домішок першої групи, які розміщені на вузлах кадмієвої підгратки, а саме: Cu<sub>Cd</sub>, Au<sub>Cd</sub>, Ag<sub>Cd</sub>. Розраховане на основі квантово-механічних методів розташування енергетичних рівнів  $E_V + (0, 2 - 0, 22)$  eB добре корелює з експериментальними результатами [38, 39]. При цьому встановлено, що наявність у кристалах телуриду кадмію енергетичного рівня  $E_V + 0.24$  eB не залежить від методу вирощування, умов термообробки та природи легуючої домішки [39]. Це дало можливість інтерпретувати його як енергетичне розташування рівнів неконтрольованої домішки. Найбільш імовірною домішкою являється мідь, концентрація якої у нелегованому CdTe, як правило, становить  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> [40].

C-V-характеристики ізотипної гетероструктури n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe, які досліджені у інтервалі частот вимірювального сигналу 10 < f < 1000 кГц (рис. 7), через присутність інверсійного шару біля гетероконтакту зі сторони n-CdZnTe та високоомного шару у плівці Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мають ряд характерних для MIS-структур [31] особливостей. На залежності C = f(V) впливають дифузійна ємнісь  $C_D$  приконтактної області напівпровідника n-CdZnTe і ємність області, збідненої на носії заряду у плівці  $C_F$ . Ємності  $C_D$  і  $C_F$  увімкнені послідовно і загальна ємність гетероструктури n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe ви-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 9



**Рис.** 7. *C-V*-характеристики гетероструктури *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe в діапазоні частот вимірювального сигналу 10 <  $< f < 20 \ \kappa\Gamma\mu$  (*a*) і 50  $< f < 1000 \ \kappa\Gamma\mu$  (*b*)

значається співвідношенням згідно з еквівалентною схемою (рис. 7, *a*, вставка):

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_D} + \frac{1}{C_F}.$$
(11)

В гетероструктурі n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe за відсутності зовнішньої напруги (V = 0 В) через сумісний влив різниці робіт виходу електронів та негативного заряду станів на межі поділу матеріалів у напівпровіднику n-CdZnTe (у приконтактній до Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> області) утворюється інверсний шар (рис. 2). Повна ємність структури на частоті f = 10 кГц при V = 0 В дорівнює C = 3,5 нФ (рис. 7, a). При зворотному зміщенні вона незначно збільшується до 4 нФ (при V = -2 В). Ємність  $C_F$  при зворотному зміщенні визначається товщиною збідненої області у плівці Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пряме увімкнення бар'єра зі сторони Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Рис. 8.** *I-V*-характеристика гетероструктури n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe при опроміненні (AM1.5 (100 мBт/см<sup>2</sup>), T = 295 K) і механізм протікання фотоструму (вставка) при V < 0 B

У діапазоні напруг -2 < V < 0 В гетероструктура n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe входить у режим сильної інверсії, якій відповідає значне зростання ємності  $C_D$ . При цьому виконується нерівність  $C_D \gg C_F$  і, згідно з (11), загальна ємність гетероструктури  $C \approx C_F$ . Спостережувана на експерименті слабка залежність  $C_F$  від напруги зворотного зміщення пов'язана зі звуженням збідненої області Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При переході до умов сильної інверсії (вигин зон  $q\varphi_{k2}(inv) \approx 2q\varphi_{k2}$ ) товщина збідненої області  $d_2$  у n-CdZnTe виходить на насичення. Її максимальна величина  $W_m$  визначається співвідношенням [31]:

$$W_m = \sqrt{\frac{4kT\varepsilon_0\varepsilon_S\ln\left(N_{D2}/n_i\right)}{N_{D2}q^2}},\tag{12}$$

де  $N_{D2} = n$  при T = 300 K;  $n_i = 10^6$  см<sup>-3</sup> – власна концентрація носіїв заряду у CdZnTe;  $\varepsilon_S$  – діелектрична проникність напівпровідника ( $\varepsilon_S$ (CdZnTe) = 10 [28]);  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

Розрахована згідно з (12) максимальна товщина інверсійного шару у приконтактній області *n*-CdZnTe дорівнює  $W_m = 0.4$  мкм. При зворотних напругах на гетероструктурі *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe густина заряду в інверсійному шарі зростає і зовнішнє електричне поле не проникає в цей шар. Подальше розширення інверсної області настільки незначне, що слабо відображається у зміні ємності  $C_D$  в діапазоні напруг -2 < V < 0 В на графіку C-V-характеристик (рис. 7, *a*, *b*).

В режимі сильної інверсії, яка відповідає вигину зон у *n*-CdZnTe  $q\varphi_{k2}(inv) \approx 2q\varphi_{k2} \approx 1,8$  eB повна ємність структури із тонким збідненим на носії заряду шаром  $d_1$  у n-Мn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7, b) дорівнює [31]:

$$C_{\min} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{S1}}{d_1 + \varepsilon_{S1} \varepsilon_{S2}^{-1} W_m}.$$
(13)

Визначення величини  $C_{\min}$  з експериментальної залежності високочастотної  $(f = 1000 \text{ к}\Gamma \text{ц}) C-V$ характеристики (рис. 7, b) дозволяє оцінити товщину збідненої області  $d_1$  у плівці n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при зворотних зміщеннях  $V_r \approx 1,8-2$  В. За обчисленнями згідно з (13) отримується значення  $d_1 \approx 50$  нм. Це вказує на те, що зворотний тунельний струм у структурі n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe реалізується багатоступінчатим процесом і можливий лише за участю станів у забороненій області n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оскільки ймовірність прямого тунелювання на стани n-CdZnTe крізь бар'єр висотою 0,3 еВ і товщиною  $d_1 \approx 50$  нм близька до нуля.

При прямих зміщеннях гетероструктури п- $Mn_2O_3/n$ -CdZnTe в діапазоні  $0V < V < \sim 1$  В збіднена на основні носії заряду область  $d_1$  у плівці n- $Mn_2O_3$  розширюється і її ємність  $C_F$  зменшується. Область  $d_2$  зі сторони *n*-CdZnTe виходить з інверсії і її ємність С<sub>D</sub> зростає внаслідок зменшення товщини. Збільшення С<sub>D</sub> проявляється в діапазоні частот 60–1000 кГц (рис. 7, b). При прямих напругах до ~1 В  $C_D \gg C_F$ , згідно з (11), загальна ємність  $C \approx C_F$ . При V > 1 В товщина збідненої області у плівці *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стає рівною товщині плівки і загальна ємність гетероструктури С не залежить від напруги (рис. 7, *a*, *b*). Оцінена на ділянці незмінної ємності при V > 1 В за співвідношенням  $w = \varepsilon_0 \varepsilon_{S2} S/C$  (де S – площа гетеропереходу) товщина плівки Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тотожно дорівнює значенню w = 0.5 мкм, яке отримується за допомогою дослідження методом багатопроменевої інтерференції.

При частотах f > 50 кГц дифузійна ємність структури n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe, яка відповідає інверсійному шару (V < 0 В) із підвищенням частоти зменшується (рис. 7, b). Це пов'язано із зниженням здатності носіїв заряду слідувати за змінним сигналом. Така здатність визначається швидкістю генерації і рекомбінації в приконтактній області n-CdZnTe. Для структур на основі кремнію мінімальні значення ємності  $C_{\min}$  спостерігаються при частотах  $f \approx 100$  кГц [31]. Для досліджуваних структур n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe є можливість спостерігати  $C_{\min}$  при на порядок вищій частоті f == 1000 кГц. Це вказує про вищу граничну частоту гетероструктур n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe внаслідок ви-

сокої швидкості генераційно-рекомбінаційних процесів у n-CdZnTe.

*I-V*-характеристики ізотипних гетероструктур *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe при опроміненні зі сторони *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в близьких до AM1.5 (100 мBт/см<sup>2</sup>) умовах вказують на генерацію фотоструму величиною  $j_{ph} \approx 4 \text{ мA/см}^2$  (рис. 8) при зворотних зміщеннях, більших 1 В.

При опроміненні гетероструктура  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$  в режимі холостого ходу генерує фото-ерс  $V_{OC} = 0,36$  В. Густина фотоструму в режимі короткого замикання дорівнює  $J_{SC} \approx 3,24$  мA/см<sup>2</sup>. Основну роль в утворенні фотоструму відіграє процес фотогенерації в n-CdZnTe (рис. 8, вставка). В протіканні фотоструму приймають участь процеси рекомбінації електронів зони провідності  $n-Mn_2O_3$  з фотогенерованими дірками n-CdZnTe.

#### 4. Висновки

Методом спрей-піролізу 0,1 М водного розчину солі  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  на нагрітій до  $T_S = 350$  °C поверхні кристалічних підкладок n-CdZnTe виготовлена ізотипна гетероструктура  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$ із коефіцієнтом випрямлення струму ~10<sup>4</sup>. Діодні характеристики гетеропереходу зумовлені енергетичним бар'єром висотою ~0,9 еВ, який утворюється зі сторони *n*-CdZnTe. Бар'єр формується сумісним впливом різниці робіт виходу напівпровідників  $n-Mn_2O_3$  і n-CdZnTe та енергетичних станів на межі їх розділу. В області прямих напруг 3kT/q < V < 0.9 В струм у гетероструктурі  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$  протікає шляхом тунелювання електронів зі станів зони провідності *n*-CdZnTe крізь бар'єр у зону провідності  $n-Mn_2O_3$ . За аналізом тунельного механізму прямого струму виявлено збіднення приконтактної області *n*-CdZnTe на електрично активні домішки внаслідок випаровування атомів кадмію з приповерхневої області *n*-CdZnTe через нагрівання підкладок у процесі спрей-піролізу. Зворотний струм при напругах -2 B < V < -3kT/q B утворюється багатоступінчатим тунелюванням електронів із дна зони провідності *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на стани в забороненій зоні області просторового заряду гетеропереходу і наступною рекомбінацією їх з дірками валентної зони інверсного шару в *n*-CdZnTe. За аналізом зміни енергії активації тунелювання при зворотних зміщеннях встановлено розташування енергетичних

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 9

станів  $E \approx E_V$ (CdZnTe) + 0,23 eB на межі гетеропереходу, які дають внесок у формування висоти потенціального бар'єра. *C*-*V*-характеристики гетероструктури *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe визначаються сумісним впливом дифузійної ємності інверсного шару в *n*-CdZnTe і ємності плівки *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На порядок вища частота ~1 МГц спостереження мінімальних ємностей в режимі інверсії структури *n*-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/*n*-CdZnTe порівняно з кремнієвими MISструктурами вказує на високі значення граничної частоти досліджуваної гетероструктури і сприяє застосуванню у швидкодіючих фотоелектричних приладах.

- S.V. Ovsyannikov, A.M. Abakumov, A.A. Tsirlin, W. Schnelle, R. Egoavil, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, K.V. Glazyrin, M. Hanfland, L. Dubrovinsky. Perovskitelike Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A path to new manganites. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 1494 (2013).
- F. Hong, B. Yue, N. Hirao, Z. Liu, B. Chen. Significant improvement in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transition metal oxide electrical conductivity via high pressure. *Sci. Rep.* 7, 44078 (2017).
- M. Wang, M. Shen, L. Zhang, J. Tian, X. Jin, Y. Zhou, J. Shi. 2D-2D MnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst: In-situ synthesis and enhanced CO<sub>2</sub> reduction activity. *Carbon* **120**, 23 (2017).
- T. Yu, Y. Sun, C. Zhe, W. Wang, P. Rao. Synthesis of synthesis of CuO<sub>x</sub>/MnO<sub>2</sub> heterostructures with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. J. Mater. Sci. Chem. Eng. 5, 12 (2017).
- W. Ren, D. Liu, C. Sun, X. Yao, J. Tan, C. Wang, K. Zhao, X. Wang, Q. Li, L. Mai. Nonhierarchical heterostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous hollow spheres for enhanced lithium storage. *Small* 14, 1800659 (2018).
- S. Sharma, P. Chauhan, S. Husain. Structural and optical properties of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and its gas sensing applications. *Adv. Mater. Proc.* 1, 220 (2016).
- R. Naeem, M. Ali Ehsan, R. Yahya, M. Sohail, H. Khaledi, M. Mazhar. Fabrication of pristine Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite thin films by AACVD for photoelectrochemical water splitting. *Dalton Trans.* 45, 14928 (2016).
- H.D. Awad, A.K. Elttayef, A.L. Ressen, K.A. Ali. The effect of annealing on the structural and optical properties of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film prepared by chemical spray pyrolysis. *Int. J. Sci. Res.* 6, 291 (2017).
- A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. Fundamentals of Solar Cells (Academic Press, 1983) [ISBN: 9780323145381].
- A. Ginsburg, D.A. Keller, H.-N. Barad, K. Rietwyk, Y. Bouhadana, A. Anderson, A. Zaban. One-step synthesis of crystalline Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 615, 261 (2016).
- Q. Javed, W. Feng-Ping, M.Y. Rafique, A.M. Toufiq, M.Z. Iqbal. Canted antiferromagnetic and optical properties of nanostructures of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by hydrothermal synthesis. *Chin. Phys. B* **21**, 117311 (2012).

- M. Chandra, S. Yadav, S. Rayaprol, K. Singh. Structural and impedance spectroscopy of α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. AIP Conf. Proc. 1942, 110023 (2018).
- A. Ramirez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M.M. May, P. Bogdanoff, S. Fiechter. Evaluation of MnO<sub>x</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrodeposited films for the oxygen evolution reaction of water. J. Phys. Chem. C 118, 14073 (2014).
- 14. S. Pishdadian, A.M. Shariati Ghaleno. Influences of annealing temperature on the optical and structural properties of manganese oxide thin film by Zn doping from sol-gel technique. Acta Phys. Pol. A 123, 471 (2013).
- 15. I.P. Koziarskyi, E.V. Maistruk, I.G. Orletsky, M.I. Ilashchuk, D.P. Koziarskyi, P.D. Marianchuk, M.M. Solovan, K.S. Ulyanytsky. Influence of properties of hematite films on electrical characteristics of isotype heterojunctions  $Fe_2O_3/n$ -CdTe. Semicond. Sci. Technol. **35**, 025018 (2020).
- V.V. Khomyak, V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, I.G. Orletsky, I.I. Shtepliuk, G.V. Lashkarev. Fabrication and properties of the photosensitive anisotype *n*-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O/*p*-CdTe heterojunctions. *Acta Phys. Pol. A* **126**, 1163 (2014).
- I.G. Orletskyi, M.I. Ilashchuk, M.M. Solovan, P.D. Maryanchuk, E.V. Maistruk, G.O. Andrushchak. Effect of fabrication conditions on charge transport and photo-response of *n*-ITO/*p*-Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te heterojunctions. *Mater. Res. Express* 6, 086219 (2019).
- E.V. Maistruk, I.G. Orletsky, M.I. Ilashchuk, I.P. Koziarskyi, D.P. Koziarskyi, P.D. Marianchuk, O.A. Parfenyuk. Influence of heat treatment of the base material on the electrical properties of anisotyped heterojunctions n-ZnO: Al/p-CdZnTe. Semicond. Sci. Technol. 34, 045016 (2019).
- J.J. Kennedy, P.M. Amirtharaj, P.R. Boyd, S.B. Qadri, R.C. Dobbyn, G.G. Long. Growth and characterization of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te and Hg<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Te. J. Cryst. Growth 86, 93 (1988).
- 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).
- A. Ramirez, D. Friedrich, M. Kunst, S. Fiechter. Charge carrier kinetics in MnO<sub>x</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films for water oxidation. *Chem. Phys. Lett.* 568–569, 157 (2013).
- 22. L. Jayaselvan, C.G. Sambandam, C. Ravidhas, A.M.E. Raj. Effect of preparative parameters on structural, optical and electrical properties of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared via microwave assisted technique. *Int. J. Sci. Res. Sci. Technol.* 3, 106 (2017).
- I.G. Orletskii, P.D. Mar'yanchuk, E.V. Maistruk, M.N. Solovan, V.V. Brus. Low-temperature spray pyrolysis of FeS<sub>2</sub> films and their electrical and optical properties. *Phys. Solid State* 58, 37 (2016).
- I.G. Orletskyi, M.I. Ilashchuk, E.V. Maistruk, M.M. Solovan, P.D. Maryanchuk, S.V. Nichyi. Electrical properties

of SIS heterostructures  $n-SnS_2/CdTeO_3/p-CdZnTe$ . Ukr. J. Phys. **64**, 164 (2019).

- 25. I.G. Orletskyi, M.I. Ilashchuk, M.N. Solovan, P.D. Maryanchuk, O.A. Parfenyuk, E.V. Maistruk, S.V. Nichyi. Electrical properties and energy parameters of n-FeS<sub>2</sub>/p-Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te heterojunctions. *Semiconductors* **52**, 1171 (2018).
- 26. 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 lightemitting diodes. Jpn. J. Appl. Phys 44, 7260 (2005).
- J.P. Ponpon. A review of ohmic and rectifying contacts on cadmium telluride. *Solid-State Electron.* 28, 689 (1985).
- A. Luque, S. Hegedus. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (Wiley, 2011) [ISBN: 978-0-470-72169-8].
- 29. J.J. Prias-Barragan, L. Tirado-Mejia, H. Ariza-Calderon, L. Banos, J.J. Perez-Bueno, M.E. Rodriguez. Band gap energy determination by photoacoustic absorption and optical analysis of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te for low zinc concentrations. J. Cryst. Growth **286**, 179 (2006).
- 30. J. Franc, P. Hlidek, P. Moravec, E. Belas, P. Hoschl, L. Turjanska, R. Varghova. Determination of energy gap in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (x = 0–0.06). Semicond. Sci. Technol. 15, 561 (2000).
- S.M. Sze, K.N. Kwok. *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, 2006) [ISBN: 9780471143239].
- S. Lany. Semiconducting transition metal oxides. J. Phys.: Condens. Matter. 27, 283203 (2015).
- B.L. Sharma, R.K. Purohit. Semiconductor Heterojunctions (Pergamon Press, 1974) [ISBN:9781483280868].
- 34. M. Chandra, S. Yadav, R.J. Choudhary, R. Rawat, A.K. Sinha, M.-B. Lepetit, K. Singh. Multiferroicity and magnetoelastic coupling in α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A binary perovskite. *Phys. Rev. B* **98**, 104427 (2018).
- 35. E. Maistruk, M. Ilashchuk, I. Orletskyi, I. Koziarskyi, D. Koziarskyi, P. Maryanchuk, O. Parfenyuk, K. Ulyanytsky. Influence of the base material on the interface properties of ZnO:Al/n-CdS/p-Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te heterojunctions. *Eng. Res. Express* 2, 035037 (2020).
- A.G. Milnes, D.L. Feucht. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions* (Academic Press, 1972) [ISBN: 0124980503].
- S.-H. Wei, S.B. Zhang. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. *Phys. Rev. B* 66, 155211 (2002).
- A.V. Savitsky, M.I. Ilashchuk, O.A. Parfenyuk, K.S. Ulyanytsky, V.R. Burachek, R. Ciach, Z. Swiatek, Z. Kuznicki. Thermostability of physical properties of cadmium telluride crystals. *Thin Solid Films* **361–362**, 203 (2000).
- K. Yokota, S. Katayama, T. Yoshikawa. Termally-stimulated current in *p*-type CdTe annealed in various atmospheres. *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, 456) (1982).
- F.T.J. Smith. Electrically active point defects in cadmium telluride. J. Metallurg. Trans. 1, 617 (1970).

#### Одержано 20.10.20

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 9

800

#### I.G. Orlets'kyi, M.I. Ilashchuk, E.V. Maistruk, H.P. Parkhomenko, P.D. Maryanchuk

# ELECTRICAL PROPERTIES AND ENERGY PARAMETERS OF PHOTOSENSITIVE $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$ HETEROSTRUCTURES

Conditions for the fabrication of isotype photodiode n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>n-CdZnTe heterostructures by the spray pyrolysis of thin  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bixbite films on n-CdZnTe crystalline substrates have been studied. The temperature dependences of the current-voltage (*I-V*) characteristics were used to analyze the mechanisms of electron tunneling through the energy barrier of the heterojunction in the forward and reverse current regimes. The role of energy states at the  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$  interface in the formation of the barrier parameters was clarified. Based on the capacitance-voltage (C-V) characteristics, the dynamics of changes in the capacitive parameters of the  $Mn_2O_3$  thin film and the *n*-CdZnTe inversion layer and the relation between them were established. A model for the energy diagram of the  $n-Mn_2O_3/n-CdZnTe$  heterojunction was presented. The photoelectric properties of the examined heterostructure were analyzed.

Keywords: thin film, spray pyrolysis, heterostructure, energy diagram, photodiode.