

# Механизмы токопереноса в гетероструктурах на основе тонких пленок $\text{TiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$

© А.И. Мостовой<sup>†</sup>, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,  
58012 Черновцы, Украина

(Получена 5 ноября 2013 г. Принята к печати 13 ноября 2013 г.)

Изготовлены анизотипные гетероструктуры  $n\text{-TiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3 / p\text{-Si}$  методом электронно-лучевого испарения пленки  $\text{TiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$  на полированную подложку из поликристаллического кремния. Исследованы электрические свойства и установлены доминирующие механизмы токопереноса: многоступенчатый туннельно-рекомбинационный механизм с участием поверхностных состояний на металлургической границе раздела  $\text{TiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Si}$  при малых прямых смещениях; при смещениях  $> 0.8 \text{ В}$  доминирующим механизмом токопереноса является туннелирование. Обратные токи через исследуемые гетеропереходы анализировались в рамках одноступенчатого туннельного механизма токопереноса.

## 1. Введение

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является полупроводником с большой шириной запрещенной зоны. Этот материал обладает высоким показателем преломления и низким коэффициентом поглощения в видимой области, что делает его оптимальным материалом для оптического покрытия. Пленки  $\text{TiO}_2$  используются в различных приборах, таких как фотоэлектрические устройства, датчики газа, дисплеи и фотокатализаторы [1–4]. Легирование пленок  $\text{TiO}_2$  различными металлами и их оксидами позволяет изменять ширину запрещенной зоны материала [5,6], что актуально при применении в фотоэлектрических приборах. Среди них оксид хрома является одной из самых перспективных примесей в  $\text{TiO}_2$ , которая смещает оптический спектр поглощения в направлении видимого диапазона и повышает плотность фототока в  $\text{TiO}_2$ .

На сегодняшний день неуклонно растет интерес к полупроводниковым гетеропереходам благодаря ряду их преимуществ по сравнению с гомопереходами. Сейчас гетеропереходы активно используются в электронике, лазерах, фотовольтаике [7]. Поэтому перспективным считается изготовление фотопреобразователей на основе гетеропереходов, где оптическим окном с широкой запрещенной зоной являются оксиды металлов, а поглощающим слоем — полупроводниковая подложка, например, кремний.

Кремний является распространенным полупроводниковым материалом в электронике и фотовольтаике. В связи с большими запасами кремния и полностью отработанной технологией возможно промышленное производство солнечных элементов на его основе. На сегодняшний день актуальным является использование дешевого поликристаллического кремния. Известно, что в настоящее время изготавливаются высокоэффективные солнечные элементы с  $p\text{-}n$ -переходами на основе поликристаллического кремния [8,9].

В данной работе исследуются электрические свойства анизотипных гетеропереходов  $n\text{-TiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3 / p\text{-Si}$ ,

полученных нанесением тонкопленочного  $\text{TiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$  на поликристаллические подложки Si.

## 2. Методика эксперимента

В качестве подложек использовали поликристаллический кремний  $p$ -типа проводимости. Перед использованием кремниевые подложки подвергались механической обработке (шлифовка, полировка). Концентрация носителей заряда при температуре  $T = 295 \text{ К}$  составляла  $p = 1.19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Структуры изготавливали нанесением пленок  $\text{TiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхность пластин Si (типоразмером  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$ ) в универсальной вакуумной установке Leybold–Heraeus L560 с помощью электронно-лучевого испарения спрессованных таблеток из смеси порошка  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в соответствующих пропорциях (при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  1 мол%). Размеры таблеток ограничивались диаметром медного тигля (9 мм), из которого проводилось испарение материала. Прессование таблеток происходило в специально подготовленной и предварительно очищенной пресс-форме на гидравлическом прессе при нагрузке 2000 кг. Такой нагрузки хватало для формирования таблетки с достаточной механической прочностью для проведения последующих технологических операций без использования дополнительного вяжущего вещества, что повысило чистоту материала [10].

Сформированные таблетки размещали в медном тигле с водяным охлаждением и постепенно прогревали электронным лучом в вакуумной камере, которую откачивали молекулярным насосом до давления  $6 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . Для предотвращения испарения загрязнений с поверхности на начальном этапе подогрева таблеток заслонка между тиглем и подкладками была закрыта.

Мощность электронного луча, скорость напыления и толщина пленки контролировались с помощью контроллера напыления тонких пленок INFICON XTC.

При прогреве таблеток мощность электронного луча поддерживалась на уровне 5–8% от максимального значения. Предварительный подогрев таблеток проводился

<sup>†</sup> E-mail: a.mostoviy@chnu.edu.ua

для предотвращения интенсивного газовыделения из порошка  $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$  при его резком нагревании. При достижении температуры плавления смеси (определялась по изменению фазового состояния таблетки) начинался процесс напыления. При этом мощность электронного луча повышалась (в ручном режиме работы контроллера INFICON XTC) до уровня 15–17% с одновременным открытием заслонки. В течение процесса напыления давление остаточных газов в вакуумной камере поддерживалось на уровне  $5 \cdot 10^{-3}$  Па.

Фронтальный электрический контакт с тонкой пленкой  $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$  формировали методом термического осаждения индия при температуре подложки  $150^\circ\text{C}$ . В качестве тыльного омического контакта к  $p$ -Si использовали слой Al, напыленный методом термического испарения в высоком вакууме. Для инициирования диффузии части слоя Al в кремний проводили термический отжиг (при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 20 мин), при этом образуется  $p^+$ -слой, который снижает контактное сопротивление [11].

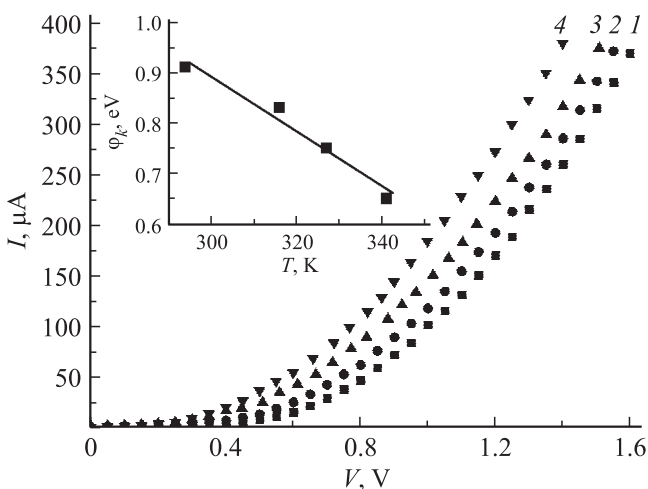
Вольт-амперные характеристики (ВАХ) гетероструктур  $n\text{-TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/p\text{-Si}$  измеряли с помощью комплекса SOLARTRON SI 1286, SI 1255.

### 3. Результаты и их обсуждение

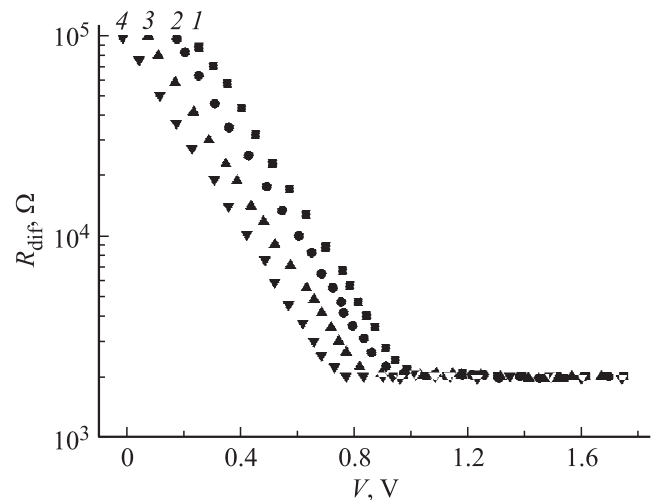
#### 3.1. Электрические свойства

Прямые ветви ВАХ  $I(V)$  исследуемой гетероструктуры, измеренные при различных температурах, приведены на рис. 1.

Для них характерно уменьшение напряжения, при котором наблюдается быстрый рост тока с повышением температуры вследствие снижения потенциального барьера, обусловленного контактной разностью потенциалов.



**Рис. 1.** Прямые ветви ВАХ гетероструктуры  $n\text{-TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/p\text{-Si}$  при разных температурах  $T$ , К: 1 — 294, 2 — 316, 3 — 327, 4 — 341. На вставке — зависимость высоты потенциального барьера  $\varphi_k$  от температуры.



**Рис. 2.** Зависимость дифференциального сопротивления гетероструктуры  $n\text{-TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/p\text{-Si}$  от напряжения при разных температурах  $T$ , К: 1 — 294, 2 — 316, 3 — 327, 4 — 341.

Путем экстраполяции линейных участков ВАХ до пересечения с осью напряжений определены значения высоты потенциального барьера ( $\varphi_k$ ) гетероперехода при различных температурах.

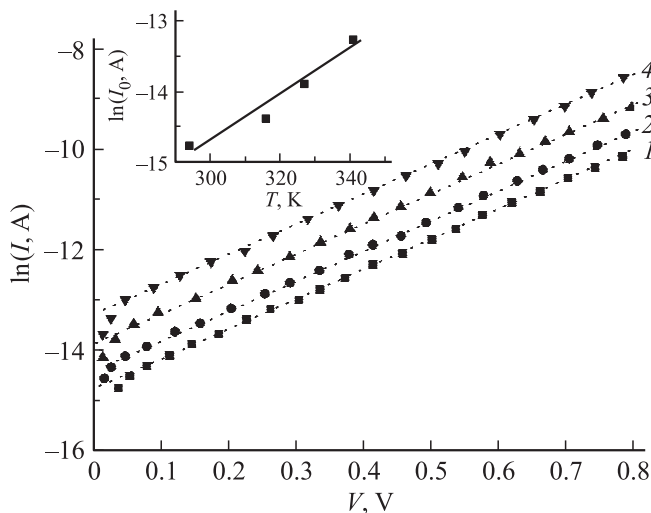
Установлено, что температурная зависимость величины потенциального барьера гетероструктуры  $n\text{-TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/p\text{-Si}$  хорошо описывается уравнением (см. вставку к рис. 1):

$$\varphi_k(T) = \varphi_k(0) - \beta_\varphi T, \quad (1)$$

где  $\beta_\varphi = 5.5 \cdot 10^{-3}$  эВ/К — температурный коэффициент высоты потенциального барьера,  $\varphi_k(0) = 2.54$  эВ — значение высоты потенциального барьера исследуемой гетероструктуры при абсолютном нуле температуры. Большое значение  $\beta_\varphi$  по сравнению с температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны для Si ( $\beta_{E_g} = 2.3 \cdot 10^{-4}$  эВ/К) может быть обусловлено значительной концентрацией поверхностных дефектов  $N_s$  на границе раздела  $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ , что является следствием существенного различия постоянных решетки компонентов гетероперехода [12–14].

На рис. 2 представлены зависимости дифференциального сопротивления  $R_{\text{dif}}$  от напряжения  $V$ , из которых можно определить величину последовательного сопротивления  $R_s$  гетероструктуры.

Видно, что в области напряжений больше высоты потенциального барьера кривые  $R_{\text{dif}}(V)$  выходят на насыщение. Это свидетельствует о том, что напряжение на барьерной области диода перестает изменяться, т.е. барьер практически открыт, а ток через гетеропереход ограничивается его последовательным сопротивлением  $R_s$ , которое определяется экстраполяцией области насыщения до пересечения с осью дифференциального сопротивления. Как видно из рисунка, последовательное сопротивление не зависит от температуры и составляет  $\sim 2$  кОм.



**Рис. 3.** Прямые ветви ВАХ гетероструктуры в полулогарифмическом масштабе ( $3kT/e < V < 0.8$  В).  $T$ , К: 1 — 294, 2 — 316, 3 — 327, 4 — 341. На вставке — температурная зависимость тока отсечки.

### 3.2. Механизмы токопереноса

**3.2.1. Прямые смещения.** Прямые ветви ВАХ  $I(V)$  гетероструктуры в полулогарифмических координатах при различных температурах показаны на рис. 3. Как видно, в координатах рисунка в области прямых смещений  $V > 3kT/e$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона) наблюдаются прямолинейные участки, что свидетельствует об экспоненциальной зависимости тока от напряжения.

Так как наклон прямолинейных участков ( $3kT/e < V < 0.8$  В)  $\Delta \ln I / \Delta V$  не зависит от температуры, исключается возможность анализа токопереноса на основании генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного заряда [15]. Постоянный наклон зависимостей  $\ln I = f(V)$  при различных температурах является свидетельством туннельной природы механизма токопереноса. Однако при малых смещениях область пространственного заряда еще недостаточно тонкая для прямого туннелирования, которое описывается формулой Ньюмена. Так как на границе раздела  $TiO_2:Cr_2O_3/Si$  существует большое количество дислокаций несоответствия  $N_s$ , можно считать основным механизмом токопереноса многоступенчатые туннельно-рекомбинационные процессы с участием поверхностных состояний [14]. Тогда ток при прямом смещении определяется следующим выражением:

$$I = B \exp\{-\alpha[\varphi_k(T) - eV]\}, \quad (2)$$

где  $B$  — величина, которая слабо зависит от температуры и напряжения,  $\varphi_k$  — высота потенциального барьера. Перепишем выражение (2):

$$I = B \exp[-\alpha\varphi_k(T)] \exp(\alpha eV) = I_0 \exp(\alpha eV), \quad (3)$$

где  $I_0 = B \exp[-\alpha\varphi_k(T)]$  — ток отсечки, который не зависит от приложенного напряжения. Как видно из

выражения (3), наклон  $\Delta \ln I / \Delta V$  начальных участков прямых ветвей ВАХ (рис. 3) определяет коэффициент  $\alpha$ , который принимает значение  $6 \text{ эВ}^{-1}$ .

Подставив формулу (1) в выражение для тока отсечки, получим

$$I_0 = B \exp\{-\alpha[\varphi_k(0) - \beta_\varphi T]\} \\ = B \exp[-\alpha\varphi_k(0)] \exp(\alpha\beta_\varphi T) = I_c \exp(\alpha\beta_\varphi T), \quad (4)$$

где  $I_c$  — константа.

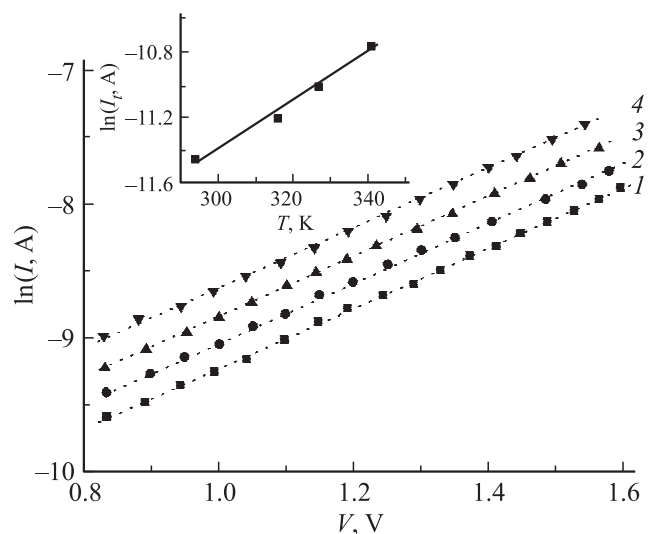
На вставке к рис. 3 изображена температурная зависимость  $\ln I_0 = f(T)$  в полулогарифмических координатах. Коэффициент  $\alpha$  можно определить из наклона линейной зависимости  $\ln I_0 = f(T)$ :  $\alpha = \beta_\varphi^{-1}(\Delta \ln I_c / \Delta T) = 5.9 \text{ эВ}^{-1}$ . Близкие значения коэффициента  $\alpha$ , определенные из различных зависимостей (формулы (3) и (4)), подтверждают достоверность анализа начальных участков ВАХ гетероструктуры  $n\text{-}TiO_2:Cr_2O_3/p\text{-}Si$  в рамках многоступенчатого туннельно-рекомбинационного механизма токопереноса с участием поверхностных состояний на границе раздела  $TiO_2:Cr_2O_3/Si$ .

На рис. 4 изображена зависимость  $\ln I = f(V)$  в области напряжений  $V > 0.8$  В, которая хорошо описывается формулой Ньюмена для туннельного тока:

$$I = I_t^0 \exp(\beta T) \exp(\gamma V) = I_t \exp(\gamma V), \quad (5)$$

где  $I_t = I_t^0 \exp(\beta T)$  — ток отсечки,  $\gamma, \beta$  — константы.

Из рис. 4 видно, что наклон  $\Delta \ln I / \Delta V$  начальных участков прямых ветвей ВАХ определяет коэффициент  $\gamma$  (выражение (5)), который принимает значение  $2.4 \text{ В}^{-1}$ . Температурная зависимость в полулогарифмических координатах  $\ln I_t = f(T)$  изображена на вставке к рис. 4. Путем экстраполяции прямой к оси  $\ln I_t$



**Рис. 4.** Прямые ветви ВАХ гетероструктуры в полулогарифмическом масштабе ( $V > 0.8$  В).  $T$ , К: 1 — 294, 2 — 316, 3 — 327, 4 — 341. На вставке — температурная зависимость тока отсечки.

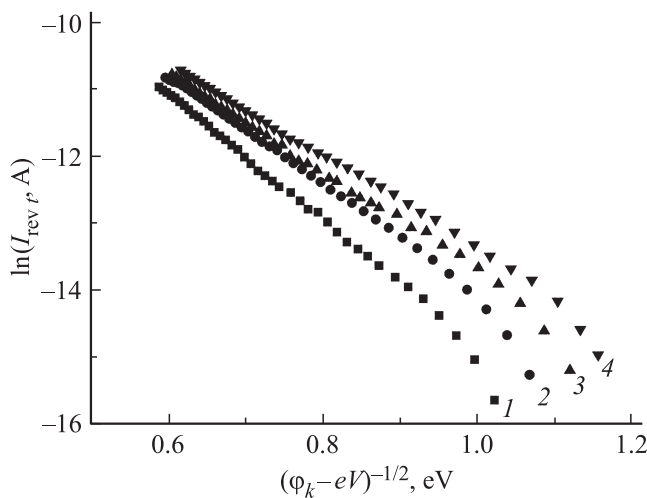


Рис. 5. Туннельный механизм токопередачи через гетеропереход при обратном смещении — ВАХ при  $T$ , К: 1 — 294, 2 — 316, 3 — 327, 4 — 341.

определено значение  $I_t^0 = 1.3 \cdot 10^{-7}$  А. Наклон данной линии дает коэффициент  $\beta = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

**3.2.2. Обратные смещения.** При обратном смещении в случае резкого перехода выражение для туннельного тока имеет вид [8]

$$I_{\text{rev}} \approx a_0 \exp \frac{b_0}{\sqrt{\varphi_k(T) - eV}}, \quad (6)$$

где  $a_0$  и  $b_0$  — параметры, не зависящие от напряжения.

Тот факт, что обратные ветви ВАХ на рис. 5 являются прямыми линиями в координатах  $\ln I_{\text{rev}} = f(\varphi_k - eV)^{-1/2}$ , согласно уравнению (6), подтверждает доминирование одноступенчатого туннельного механизма токопередачи в области обратных смещений  $|V| > 3kT/e$ .

## 4. Заключение

Исследованы электрические свойства анизотипных гетероструктур  $n\text{-TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/p\text{-Si}$ , полученных нанесением тонкопленочного  $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поликристаллическую подложку Si.

Из анализа температурных зависимостей прямых ветвей ВАХ гетероперехода установлено, что доминирующим механизмом токопередачи при малых смещениях ( $3kT/e < V < 0.8$  В) являются многоступенчатые туннельно-рекомбинационные процессы с участием поверхностных состояний на металлургической границе раздела  $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ . При  $V > 0.8$  В доминирующим механизмом токопередачи является туннелирование Ньюмена.

При обратном смещении главным механизмом переноса носителей заряда через гетеропереход является одноступенчатое туннелирование сквозь потенциальный барьер.

## Список литературы

- [1] M. Barrera, J. Pla, C. Bocchi, A. Migliori. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **92**, 1115 (2008).
- [2] T. Soga. *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* (Amsterdam, Elsevier, 2006).
- [3] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z. D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanytsky. Semicond. Sci. Technol., **26**, 125 006 (2011).
- [4] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, O.A. Parfenyuk. Semicond. Sci. Technol., **28**, 015 014 (2013).
- [5] V.V. Brus, L.J. Pidkamin, S.L. Abashin, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, O.M. Chugai. Optical Mater., **34**, 1940 (2012).
- [6] М.Н. Солован, П.Д. Марьянчук, В.В. Брус, О.А. Парфенюк. Неорг. матер., **48** (10), 1 (2012).
- [7] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 3 (1998).
- [8] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya. Solar Energy, **85**, 1580 (2011).
- [9] А.И. Мостовой, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук. ФТП, **47**, 788 (2013).
- [10] А.И. Мостовой, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяничский. Технология и конструирование в электронной аппаратуре, **1**, 45 (2013).
- [11] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987) [Пер. с англ.: A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (N.Y., 1983)].
- [12] V.P. Makhniy, S.V. Khusnutdinov, V.V. Gorley. Acta Phys. Polon. A, **116**, 859 (2009).
- [13] V.V. Brus. Semicond. Sci. Technol., **27**, 055 024 (2012).
- [14] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk. Semicond. Sci. Technol., **27**, 055 008 (2012).
- [15] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979) [Пер. с англ.: B.L. Sharma, R.K. Purohit. *Semiconductor heterojunctions* (Pergamon Press, 1974)].

Редактор Л.В. Шаронова

## Current transport mechanisms in heterostructures based on $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$ thin films

A.I. Mostovyi, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58012 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** Anisotype heterostructures  $n\text{-TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/p\text{-Si}$  were fabricated by  $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin films deposition onto polycrystalline Si substrates using the electron-beam evaporation technique. Electrical properties of the heterostructures were investigated and the dominating transport mechanisms were established: multistep tunnelling—recombination via surface states at the metallurgical interface  $\text{TiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$  at low forward bias; tunneling at forward bias  $> 0.8$  V. The reverse current through the heterostructure under investigation was analyzed within the single-step tunnel mechanism.