

# Барьерная гетероструктура $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ на основе электроосажденных в импульсном режиме наномассивов оксида цинка и изготовленных методом SILAR пленок иодида меди

© Н.П. Ключко<sup>1</sup>, В.Р. Копач<sup>1</sup>, Г.С. Хрипунов<sup>1</sup>, В.Е. Корсун<sup>1</sup>, Н.Д. Волкова<sup>2</sup>, В.Н. Любов<sup>1</sup>, М.В. Кириченко<sup>1</sup>, А.В. Копач<sup>1</sup>, Д.О. Жадан<sup>1</sup>, А.Н. Отченашко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, 61001 Харьков, Украина

<sup>2</sup> Национальный аэрокосмический университет „Харьковский авиационный институт“, 61070 Харьков, Украина

E-mail: klochko\_np@mail.ru

(Получена 16 ноября 2016 г. Принята к печати 23 ноября 2016 г.)

В качестве перспективной базовой приборной диодной структуры полупрозрачного детектора ближнего ультрафиолетового излучения исследована барьерная гетероструктура  $p\text{-CuI}/n\text{-ZnO}$ . Проведен анализ кристаллической структуры, электрических и оптических свойств электроосажденных в импульсном режиме наномассивов оксида цинка и изготовленных методом SILAR пленок иодида меди, на основе которых создана чувствительная к УФ-облучению в спектральном диапазоне 365–370 нм барьерная гетероструктура  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ . С помощью вольт-амперных характеристик определены шунтирующее сопротивление  $R_{sh} \cdot S_c = 879 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , последовательное сопротивление  $R_s \cdot S_c = 8.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , коэффициент выпрямления диода  $K = 17.6$ , высота выпрямляющего барьера  $p\text{-}n$ -перехода  $\Phi = 1.1 \text{ эВ}$ , коэффициент идеальности диода  $\eta = 2.4$ . Показано, что при малых напряжениях прямого смещения  $0 < U < 0.15 \text{ В}$  имеет место паритетное влияние механизмов рекомбинации и туннельного переноса носителей заряда. При увеличении напряжения выше 0.15 В механизм переноса становится туннельно-рекомбинационным. Значения плотности диодного тока насыщения  $J_0$  составили  $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  для механизма рекомбинации и туннельного переноса и  $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  для туннельно-рекомбинационного механизма переноса носителей заряда.

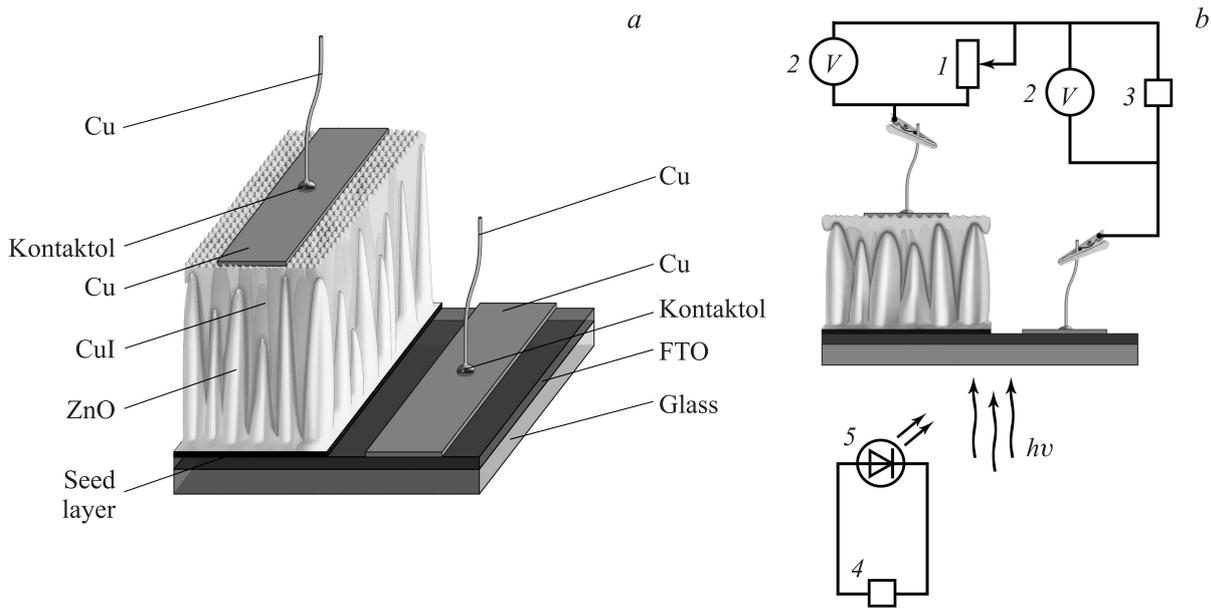
DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44563.8450

## 1. Введение

Создание и исследование изделий прозрачной и полупрозрачной микро- и нанoeлектроники является прогрессивно развивающимся направлением современной науки и техники [1–20]. Оно сосредоточено на производстве „невидимых“ электронных схем и оптико-электронных приборов, новых источников энергии, датчиков и пр. Исторически сложилось, что это направление первоначально в основном охватывало прозрачные электропроводные оксиды, в том числе легированные пленки оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ) из-за их широкого использования в качестве антистатических прозрачных проводящих покрытий для сенсорных панелей дисплеев, солнечных батарей, жидкокристаллических мониторов, нагревателей, антиобледенителей и „умных окон“. Однако в течение последних 10 лет огромные усилия прикладываются к разработке новых активных материалов функциональной прозрачной и полупрозрачной микро- и нанoeлектроники с целью создания электронных схем [9–11, 13, 14, 18–20], ультрафиолетовых (УФ) датчиков [5, 6], пьезотронных приборов [7, 8], солнечных батарей [12, 16], светодиодов [15] и целого ряда новых электрооптических устройств. Среди этих материалов особое место наряду с  $n\text{-ZnO}$  принадлежит широкозонным полупроводникам  $p$ -типа, в частности материалам из семейства  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VII}}$ , к которым относится иодид меди ( $\text{CuI}$ ) [4, 6–19]. В работе [18] в качестве основы для новых электронных и оптоэлектронных приборов описы-

вается гетеропереход  $p\text{-CuI}/n\text{-TiO}_2$ . Авторы [19] на базе исследований электронной структуры трех основных известных фаз  $\text{CuI}$ , а именно цинковой обманки  $\gamma\text{-CuI}$  ( $F43m$ ), вюрцита  $\beta\text{-CuI}$  ( $P63mc$ ) и каменной соли  $\alpha\text{-CuI}$  ( $Fm\text{-}3m$ ), рассмотрели возможность построения прозрачных биполярных гетеропереходов из двух полупроводниковых материалов  $p\text{-CuI}/n\text{-CdO}$ . Однако наиболее перспективной считается гетероструктура  $p\text{-CuI}/n\text{-ZnO}$ , которая может быть основой прозрачных и полупрозрачных УФ-датчиков диодного типа [5, 6] и биполярных пленочных диодов [9, 10, 13, 14, 20].

Особый интерес вызывает использование в гетероструктурах  $p\text{-CuI}/n\text{-ZnO}$  одномерных наноструктурированных массивов оксида цинка [1, 5, 7, 12, 14]. Среди методов изготовления гетероструктур  $p\text{-CuI}/n\text{-ZnO}$  все больше внимания уделяется пригодным для широкомасштабного производства, дешевым и доступным жидкофазным методам, к которым относятся пульверизация [21], зольгель технология [6, 14, 22], гидротермальный метод [12], а также жидкофазное химическое осаждение [22, 23] и метод последовательной адсорбции и реакции ионных слоев (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction, SILAR) [22–25]. В данной работе с целью создания широкозонной гетероструктуры с диодными характеристиками и с чувствительностью к УФ-излучению мы предлагаем использовать для изготовления наноструктурированных массивов наностержней  $\text{ZnO}$  метод электроосаждения из водного нитратного раствора в импульсном режиме. Нами было показано ранее [26–31], что данный



**Рис. 1.** Схематическое изображение тестового образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu (a) и блок-схема установки для измерения статических ВАХ тестовых образцов Cu/FTO/CuI/Cu и Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu (b): 1 — магазин сопротивлений, 2 — мультиметр MS8040, 3 — источник напряжения NY30106, 4 — блок питания NYelec DC POWER SUPPLY Y NY 1502D, 5 — УФ-светодиод.

метод наилучшим образом обеспечивает управляемый рост наноструктур, в том числе, обладающих фоточувствительностью к ближнему ультрафиолету, антиотражающим эффектом и высокой гидрофобностью, которая обратимо устраняется под воздействием УФ-облучения, сменяясь гидрофильностью. Для создания гетероперехода *n*-ZnO/*p*-CuI пленки иодида меди наносились нами на поверхность наноструктурированных массивов оксида цинка методом SILAR. В работе изучены кристаллическая структура, электрические и оптические свойства отдельных слоев, а также проанализированы световые и темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) созданного нами гетероперехода и определены электронные параметры барьерной гетероструктуры *n*-ZnO/*p*-CuI на основе электроосажденных в импульсном режиме наномассивов оксида цинка и изготовленных методом SILAR пленок иодида меди.

## 2. Методика эксперимента

Массивы оксида цинка изготавливали методом импульсного электрохимического осаждения при температуре 70°C в трехэлектродной ячейке с перемешиваемым водным электролитом, содержащим 0.1 M NaNO<sub>3</sub> и 0.01 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. В качестве подложек (катодов или рабочих электродов) использовали покрытые прозрачными электропроводными слоями легированного фтором оксида олова (FTO) стеклянные пластины марки TEC 7 фирмы Pilkington (USA). Противозлектродом служила платиновая спираль, а электродом сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl. При изготовлении массивов ZnO на первом этапе электрооса-

ждения создавались нанозеренные зародышевые подслои ZnO (seed layers) посредством подачи в течение 30 с в том же электролите на рабочий электрод FTO постоянного потенциала  $U = -1.3$  В. После этого с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного программатором ПР-8, для осуществления импульсного электролиза в течение 30 мин на подложки-катоды подавали прямоугольные импульсы потенциала: нижний предел катодного потенциала  $U_{off}$  составлял  $-0.7$  В, верхний предел —  $U_{on} = -1.3$  В (потенциалы приведены относительно электрода сравнения Ag/AgCl). Рабочий цикл (duty cycle), т.е. отношение длительности импульса к сумме длительностей импульса и паузы, и частота как величина, обратная сумме длительностей импульса и паузы, составляли 0.4 и 2 Гц соответственно. Используемые в данной работе импульсные режимы электроосаждения ZnO подробно описаны в [30]. Толщина  $t_{ZnO}$  полученных наноструктурированных массивов оксида цинка, в соответствии с [30], была  $\sim 1.10$  мкм. В работах [26–31] мы с помощью исследований методами атомной силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии демонстрировали изготовленные импульсным электроосаждением массивы наностержней ZnO с диаметрами в десятки-сотни нанометров. Выбранный для данной работы режим обеспечивает рост наностержней оксида цинка диаметром 200–600 нм [31] и форму, которая подобна представленной на рис. 1, а.

Нанесение пленок CuI на подложки со слоями FTO и на поверхность наноструктурированных массивов оксида цинка FTO/ZnO методом SILAR осуществляли в соответствии с рецептом, предложенным в [23]. В качестве катионного прекурсора использовали водный раствор, содержащий 0.1 M CuSO<sub>4</sub> и 0.1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в

котором образовывался комплекс тиосульфата меди (I). Подложку погружали в катионный прекурсор на 5 с. Монослой ионов меди был адсорбирован на поверхности подложки, а не адсорбированные ионы удалялись промывкой подложки в дистиллированной воде в течение 10 с. Для реакции с ионами  $\text{I}^-$  подложку затем погружали на 20 с в анионный прекурсор 0.025 M NaI. После этого плохо связанные с подложкой частицы и ионы удаляли промывкой в дистиллированной воде в течение 10 с. Перечисленные процедуры составляли один цикл SILAR CuI. Циклы SILAR CuI повторяли 30 раз. Таким способом были изготовлены пленки иодида меди на подложке FTO (образец FTO/CuI) и на поверхности наноструктурированных массивов оксида цинка (образец FTO/ZnO/CuI).

Оптические свойства образцов FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI исследовали с помощью спектрофотометра СФ-2000, оснащенного приставкой зеркального  $R_s$  и диффузного  $R_d$  отражения СФО-2000. В качестве контрольных образцов при регистрации спектров оптического пропускания  $T(\lambda)$  использовали подложки FTO. Оптическую ширину запрещенной зоны  $E_g$  слоев CuI определяли аналогично [27,30] посредством экстраполяции на ось энергий линейного участка зависимости  $[-\ln(T) \cdot h\nu]^2$  от  $h\nu$ . Степень разупорядочения структуры CuI оценивали по величине энергии Урбаха  $E_0$ , которую определяли по углу наклона линейного участка зависимости  $\ln[-\ln(T)]$  от  $h\nu$ . Фактор светорассеяния ( $H_f$ , Haze factor) рассчитывали в соответствии с [27,30] как отношение диффузного отражения  $R_d$  к полному отражению  $R$  (сумме диффузного и зеркального отражений). Толщины пленок CuI ( $t_{\text{CuI}}$ ) определяли с использованием интерференционных пиков на спектрах зеркального отражения  $R_s(\lambda)$  по аналогии с [27,32]:

$$t_{\text{CuI}} = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \vartheta}} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad (1)$$

где  $\vartheta$  — угол падения света относительно нормали к подложке образца;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — длины волн, соответствующие максимумам в спектре зеркального отражения;  $n_1$  — усредненный показатель преломления CuI в интервале длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  по данным [17];  $\Delta m$  — число максимумов между  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

С целью анализа кристаллической структуры образцов FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI исследовались рентгеновские спектры (XRD) указанных объектов, которые регистрировались с помощью дифрактометра ДРОН-4 в излучении  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.7889 \text{ \AA}$ ). Сканирование проводилось при фокусировке по Брэггу—Брентано ( $\theta-2\theta$ ). Обработка полученных рентгendifрактограмм выполнялась с использованием программ „New\_Profile v.3.4 (486)“ и „OriginPro v.7.5“. С помощью программы „PCPDFWIN v.1.30“ сопоставляли экспериментальные результаты с базой эталонных данных JCPDS. Оценка размера областей когерентного рассеивания  $D$  (coherent scattering domain) наноструктур ZnO

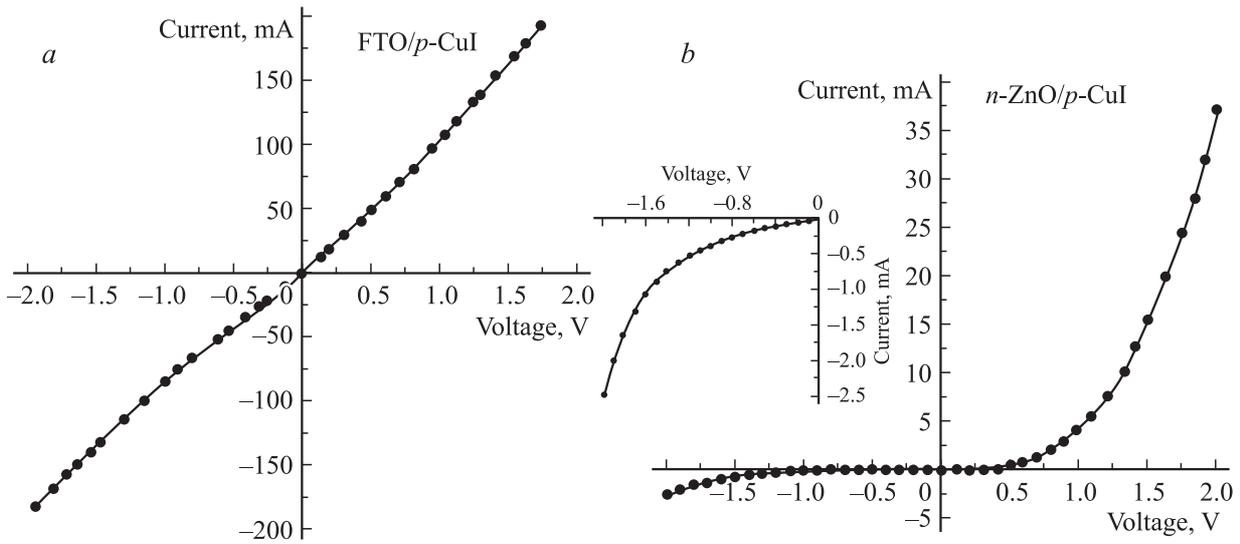
проводилась посредством анализа уширения рентгеновских дифракционных максимумов методом аппроксимаций Вильямсона—Холла аналогично [26–30]. Средний размер  $D$  нанокристаллических зерен CuI рассчитывали в соответствии с [23,32,33] по уравнению Шеррера:

$$D = 0.94\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (2)$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения  $\text{CoK}\alpha$ ;  $\beta$  — ширина дифракционного пика на его полувысоте,  $\theta$  — угол, соответствующий положению этого пика.

Для исследования текстуры электроосажденных в импульсном режиме наноструктурированных массивов оксида цинка и изготовленных методом SILAR пленок иодида меди по методу Харриса в соответствии с [27] использовали значения интегральных интенсивностей рентгendifрактометрических пиков. Для каждого пика рассчитывали значение полюсной плотности  $P(hkl)$ , которая характеризует вероятность, с которой нормаль к поверхности кристаллита совпадает с нормалью к плоскости ( $hkl$ ), т.е. определяет количество кристаллитов, у которых плоскости ( $hkl$ ) параллельны поверхности образца. Полюсные плотности рассчитывали для всех зарегистрированных рентгendifрактометрических пиков, значения  $P(hkl) > 1$  приписывали осям текстуры.

С целью изучения электрических и электронных параметров образцов FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI, в частности для исследования гетероперехода  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ , были изготовлены металлические контакты из меди. Медь была выбрана в качестве контактного материала, поскольку благодаря близким значениям работ выхода Cu и CuI ( $\sim 5.0 \text{ эВ}$  для поликристаллических материалов, согласно [34]) она обеспечивает формирование омических контактов с иодидом меди. По данным [8], контакты из Cu к CuI обеспечивают хорошие диодные характеристики УФ детекторам на основе гетероперехода  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ . Во избежание шунтирования, вакуумное напыление Cu на образцы FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI проводили под углом  $75^\circ$  к их поверхности через теневую маску, что обеспечивало формирование медных полосчатых контактов площадью  $S_c = 0.3 \text{ см}^2$  каждый. Затем на поверхность медной металлизации наносили электропроводный клей с серебряным наполнителем „Контактол“ для создания гальванического контакта с металлизацией гибких выводов в виде медных микропроводов. Изготовленные таким способом тестовые образцы Cu/FTO/CuI/Cu и Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu (рис. 1, а) были использованы для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ). Статические вольт-амперные характеристики тестовых образцов Cu/FTO/CuI/Cu и Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu регистрировались методом „амперметра-вольтметра“, блок-схема установки для измерения статических ВАХ приведена на рис. 1, б. Для измерения световых ВАХ тестовый образец Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu освещался УФ-светодиодом с тыльной стороны, т.е. со стороны стеклянной подложки со слоем FTO, в спектральном диапазоне 365–370 нм, интенсивность освещения составляла  $0.53 \text{ Вт/см}^2$ . Для УФ-облучения межэлектродного пространства тестового



**Рис. 2.** Темновые ВАХ тестовых образцов Cu/FTO/CuI/Cu (a) и Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu (b). Вставка (b) — увеличенное изображение обратной ветви темновой ВАХ тестового образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu.

образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu использовали светодиод с широким углом расходимости пучка, что обеспечивало однородность освещения. Положительная полярность смещающего напряжения  $U$  соответствовала отрицательному потенциалу на FTO и положительному потенциалу на CuI.

Для определения удельного сопротивления пленки CuI  $\rho_{CuI}$  использовали ВАХ омического типа для тестового образца Cu/FTO/CuI/Cu (рис. 2, a) и соотношение

$$\rho_{CuI} = (U/I - \rho_{FTO} \cdot L/S_{FTO}) \cdot S_c \cdot t_{CuI}^{-1}, \quad (3)$$

где  $U$  — напряжение в определенной точке ВАХ;  $I$  — ток, соответствующий этому напряжению;  $\rho_{FTO}$  — удельное электросопротивление прозрачного электропроводящего слоя FTO (согласно [31],  $\rho_{FTO} = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ );  $L$  — расстояние между параллельными полосчатыми контактными электродами ( $L = 13 \text{ мм}$ ) равной площади  $S_c$  на пленке CuI и на FTO;  $S_{FTO}$  — произведение длины полосчатого медного контакта (15 мм) и толщины слоя FTO ( $\sim 300 \text{ нм}$ ).

Определение типа проводимости наноструктурированных массивов ZnO и пленок CuI осуществляли с использованием стандартного метода термозонда [35].

Аналитическую обработку темновой и световой ВАХ тестового образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu (рис. 2, b) проводили в соответствии с [36,37]. По обратной ветви статической ВАХ определяли величину шунтирующего сопротивления ( $R_{sh}$ ), а по ее прямой ветви — величину последовательного сопротивления ( $R_s$ ), т.е. тангенс угла наклона отрезка обратной ветви ВАХ к оси абсцисс равнялся  $1/R_{sh}$ , величину  $R_{sh}$  рассчитывали по формуле

$$R_{sh}S_c = dU/dJ_{(U \leq 0.4\text{В})}, \quad (4)$$

где плотность тока  $J = I/S_c$ .

После определения шунтирующего сопротивления  $R_{sh}$  из прямой ветви статической ВАХ выделяли ее чисто диодную составляющую, выполняя расчет по формуле

$$I_d(U) = I(U) - U/R_{sh}, \quad (5)$$

где  $I_d$  — диодный ток.

Высоту выпрямляющего барьера  $p$ - $n$ -перехода  $\Phi$  определяли путем экстраполяции  $dU/dI_d(U \geq 1.5\text{В})$  на ось  $U$ .

Коэффициент идеальности диода  $\eta$ , а также диодный ток насыщения  $I_0$  для прямой ветви темновой ВАХ определяли в соответствии с [38–40] с использованием уравнения

$$I_d = I_0 \exp(q_e(U - I_d R_s)/(k_B T)), \quad (6)$$

где  $q_e$  — элементарный заряд,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $R_s$  — последовательное сопротивление.

Из соотношения (6) следует выражение

$$dU/dI_d = R_s + (\eta k_B T/q_e) I_d^{-1}, \quad (7)$$

которое позволило определить параметры диода  $\eta$  и  $R_s$  из графика зависимости  $dU/dI_d$  от  $1/I_d$  для прямой ветви ВАХ по тангенсу угла наклона и точке пересечения графика с осью ординат соответственно. После этого диодный ток насыщения  $I_0$  определяли с использованием в соответствии с (6) графической зависимости  $\lg I_d$  от  $U - I_d R_s$ . С этой целью для прямой ветви темновой ВАХ был построен график зависимости  $\lg I_d$  от  $U - I_d R_s$ , экстраполяцией двух линейных участков которого на ось  $\lg I_d$  были получены два значения  $\lg I_0$ , а затем для каждого участка рассчитаны плотности диодного тока насыщения  $J_0 = I_0/S_c$ .

Коэффициент выпрямления диода  $K$  рассчитывали как соотношение прямого и обратного токов темновой

**Таблица 1.** Структурные и субструктурные параметры образцов FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI

Образец	Кристаллическая фаза	<i>D</i> , нм	Параметры решетки, Å		$\Delta d/d$ , 10 <sup>-3</sup>	Текстура	
			<i>a</i>	<i>c</i>		<i>P<sub>hkl</sub></i>	<i>hkl</i>
FTO/CuI	CuI JCPDS 06-0246	83	6.06	—	1.3	1.51	(111)
FTO/ZnO/CuI	CuI JCPDS 06-0246	100	6.05	—	1.9	2.58	(200)
	ZnO JCPDS 36-1451	75	3.26	5.21	1.0	3.00	(002)

ВАХ гетероперехода *n*-ZnO/*p*-CuI образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu при напряжении смещения  $U = 1.5$  В.

Светочувствительность  $S$  определяли как отношение тока на световой ВАХ к току на темновой ВАХ образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu при напряжении смещения  $U = 1.5$  В.

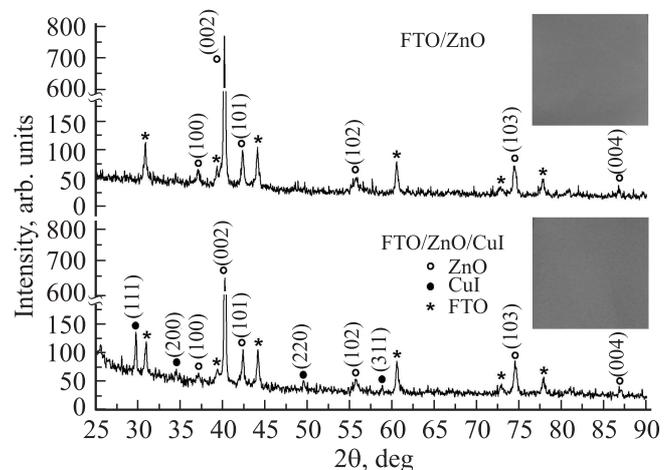
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны рентгеновские дифрактограммы наноструктурированного массива ZnO, изготовленного методом электрохимического осаждения в импульсном режиме, и гетероструктуры ZnO/CuI на его основе. Вставки на рис. 3 демонстрируют фото поверхности соответствующих образцов FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI. Анализ рентгеновских дифрактограмм выявил, что электроосажденный в импульсном режиме нанокристаллический массив оксида цинка однофазный, поликристаллический и имеет гексагональную структуру ZnO модификации вюрцит (JCPDS 36-1451). Результаты расчета структурных и субструктурных параметров ZnO приведены в табл. 1. Расчет областей когерентного рассеяния  $D_{ZnO}$  методом аппроксимаций Вильямсона–Холла с использованием уширения рентгеновских дифракционных максимумов показал, что размер  $D_{ZnO}$  составляет примерно 75 нм. Электроосажденный в импульсном режиме наноструктурированный массив характеризуется увеличенными параметрами кристаллической решетки по сравнению с эталонным ZnO (в соответствии с JCPDS 36-1451,  $a = 3.250$  Å,  $c = 5.207$  Å), а также незначительными микронапряжениями  $\Delta d/d$ . Анализ аксиальной текстуры ZnO демонстрирует явно выраженную текстуру в перпендикулярном подложке направлении ( $P_{002} = 3$ ), которая характерна для массивов наностержней этого материала [1–3].

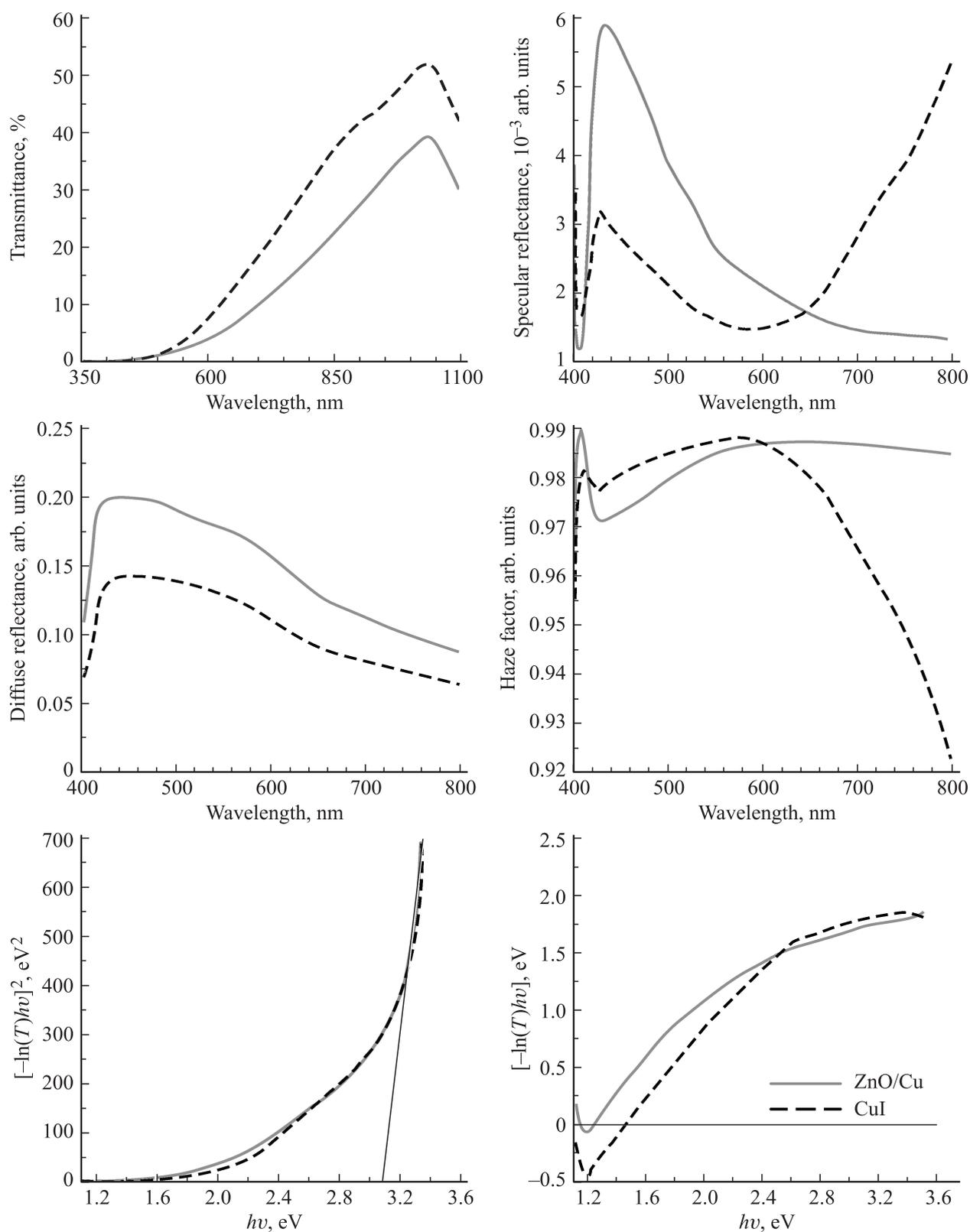
Согласно рентгеновским дифрактограммам на рис. 3, осажденные на FTO и на поверхность наноструктурированного массива ZnO пленки CuI однофазные, поликристаллические и имеют кубическую структуру маршита (цинковой обманки,  $\gamma$ -CuI, JCPDS 06-0246). Расчеты размера кристаллитов CuI по формуле Шеррера (2) дали значения  $D_{CuI} \sim 83$  нм для образца FTO/CuI и  $D_{CuI} \sim 100$  нм для образца FTO/ZnO/CuI (табл. 1).

Анализ структурных и субструктурных параметров CuI выявил небольшие микронапряжения и зависимость аксиальной текстуры пленок иодида меди от поверхности, на которую CuI осаждали методом SILAR (табл. 1).

На рис. 4 приведены результаты исследования оптических параметров образцов FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI. Независимо от слоев, на которые наносили пленки CuI, спектры пропускания не содержат интерференционных экстремумов, что свидетельствует о соизмеримом с длинами волн видимого света уровне неровностей на поверхностях образцов FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI. Толщина пленки CuI, которая была рассчитана по уравнению (3) с использованием спектра зеркального отражения для образца FTO/CuI, составила  $t_{CuI} = 0.18$  мкм. Как видно на вставках в рис. 3, где приведены фото образцов FTO/CuI и FTO/ZnO/CuI, поверхность пленок иодида меди была не гладкой, но однородной. Спектры отражения на рис. 4 подтверждают значительные диффузные отражения  $R_d$  и малые зеркальные отражения  $R_s$  для обоих образцов, а также их высокий фактор светорассеяния  $H_f$  во всем видимом диапазоне. Ширина запрещенной зоны для прямых оптических переходов у полученных ме-



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы электроосажденного в импульсном режиме наноструктурированного массива ZnO и гетероструктуры ZnO/CuI на его основе. На вставках — фото поверхности соответствующих образцов FTO/ZnO и FTO/ZnO/CuI.



**Рис. 4.** Спектры оптического пропускания, зеркального и диффузного отражений, фактора светорассеяния, а также графики для определения ширины запрещенной зоны для прямых оптических переходов и энергии Урбаха для изготовленной методом SILAR пленки CuI и для гетероструктуры ZnO/CuI на основе электроосажденного в импульсном режиме наномассива оксида цинка.

**Таблица 2.** Электронные параметры гетероперехода  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$

Шунтирующее сопротивление		Высота выпрямляющего барьера $p\text{-}n\text{-}$ перехода $\Phi$ , эВ	Плотность диодного тока насыщения при разных режимах переноса, $J_0$ , $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$		Последовательное сопротивление		Коэффициент идеальности диода $\eta$	Диодный коэффициент выпрямления $K$	Светочувствительность $S$
$R_{sh}$ , Ом	$R_{sh} \cdot S_c$ , Ом $\cdot$ см <sup>2</sup>		рекомбинационный + туннельный ( $0 < U < 0.15$ В)	туннельно-рекомбинационный ( $U > 0.15$ В)	$R_s$ , Ом	$R_s \cdot S_c$ , Ом $\cdot$ см <sup>2</sup>			
2931	879	1.1	$6.4 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	28	8.5	2.4	17.6	2

тодом SILAR пленок CuI  $E_g \sim 3.1$  эВ соответствует значениям  $E_g$  для этого материала [17,21,22,25]. Как можно видеть на рис. 4, пленки иодида меди являются структурно разупорядоченными, так как имеют большие энергии Урбаха  $E_0 > 0.75$  эВ.

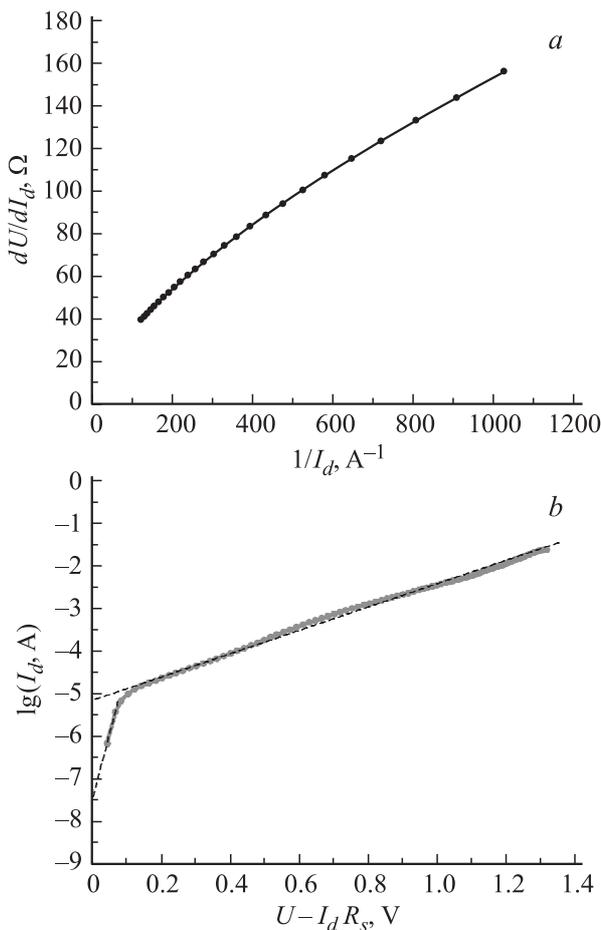
Результаты исследования электрических свойств показали, что электроосажденный в импульсном режиме полупроводниковый массив ZnO имеет  $n$ -тип проводимости, а изготовленная методом SILAR пленка CuI —

$p$ -тип. В работе [31] нами было показано, что у изготовленных в описанном режиме импульсного электроосаждения массивов оксида цинка с размером областей когерентного рассеивания  $D_{\text{ZnO}} \sim 75$  нм удельное сопротивление  $\rho_{\text{ZnO}} \sim 1.1 \cdot 10^5$  Ом  $\cdot$  см. Рассчитанное по уравнению (3) с использованием рис. 2,  $a$  удельное сопротивление CuI  $\rho_{\text{CuI}} \sim 8.6 \cdot 10^3$  Ом  $\cdot$  см.

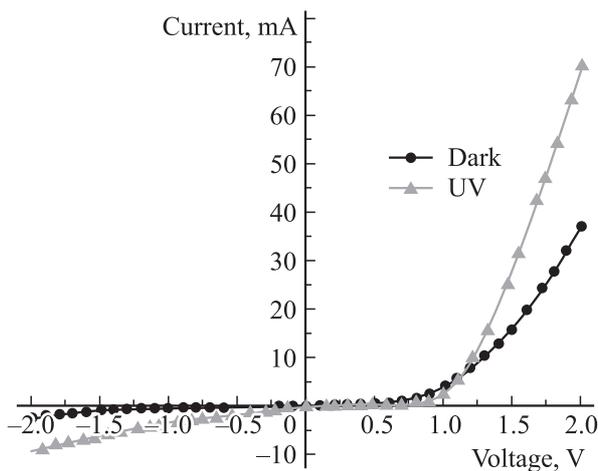
Анализ диодной ВАХ тестового образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu (рис. 2,  $b$ ) позволил определить электронные параметры барьерной гетероструктуры  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ , которые представлены в табл. 2. Расчеты показали высокие значения шунтирующего сопротивления  $R_{sh} \cdot S_c = 879$  Ом  $\cdot$  см<sup>2</sup> в сочетании с малым последовательным сопротивлением  $R_s \cdot S_c = 8.5$  Ом  $\cdot$  см<sup>2</sup>, коэффициент выпрямления диода  $K = 17.6$ , а также характерную для диодов с гетеропереходом  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$  [10] высоту выпрямляющего барьера  $p\text{-}n\text{-}$ перехода  $\Phi = 1.1$  эВ.

Коэффициент идеальности диода  $\eta = 2.4$  был определен посредством экстраполяции на ось ординат (рис. 5,  $a$ ) линейного участка, который соответствует малым токам на прямой ветви темновой ВАХ образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu. Наблюдаемое нами превышение свойственного механизму рекомбинации значения коэффициента идеальности ( $\eta = 2$ ) многократно наблюдалось в литературе для широкозонных гетеропереходов, в том числе в [10,13,41], где приведены величины  $\eta > 2$  для, полученных различными методами, гетероструктур  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ . Согласно [10], предполагаемыми причинами  $\eta > 2$  могут быть туннелирование между  $n$ - и  $p$ -областями через поверхностные глубокие ловушечные состояния. Авторы [10] указывают, что шероховатая поверхность поликристаллической пленки CuI является причиной возникновения большого количества неоднородностей и дефектных состояний на границе раздела, и именно этим, по мнению [10], определяется значение коэффициента идеальности  $\eta > 2$  диода с гетеропереходом  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ , что платой за простоту и дешевизну используемого метода получения пленок иодида меди.

Как видно на рис. 5,  $a$ , по мере увеличения прямого тока, т.е. с ростом напряжения, соответствующего прямой ветви темновой ВАХ, наклон зависимости  $dU/dI_d$  от  $1/I_d$  плавно изменяется. Рис. 5,  $b$  иллюстрирует соответствующее изменение характера зависимости  $\lg I_d$  от  $U - I_d R_s$ . При  $U > 0.15$  В имеет место многократ-



**Рис. 5.** Зависимости  $dU/dI_d$  от  $1/I_d$  ( $a$ ) и  $\lg I_d$  от  $U - I_d R_s$  ( $b$ ) для определения электронных параметров барьерной гетероструктуры  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$  на основе электроосажденных в импульсном режиме наномассивов оксида цинка и изготовленных методом SILAR пленок иодида меди.



**Рис. 6.** Темновая ВАХ тестового образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu и его световая ВАХ, полученная при интенсивности  $0.53 \text{ Вт/см}^2$  ультрафиолетового освещения в спектральном диапазоне 365–370 нм.

но наблюдаемый в различных диодных гетероструктурах туннельно-рекомбинационный механизм [41–43]. Как указывается в [39], в рамках модели туннельно-рекомбинационного механизма прямые ветви ВАХ хорошо описываются не (6), а соотношением вида

$$I \propto \exp(AU) \exp(BT), \quad (8)$$

где  $A$  и  $B$  — константы, не зависящие от напряжения и температуры.

Таким образом, по нашему мнению, наблюдаемый при  $0 < U < 0.15 \text{ В}$  в изготовленной нами барьерной гетероструктуре  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$  на основе электроосажденных в импульсном режиме наномассивов оксида цинка и изготовленных методом SILAR пленок иодида меди коэффициент идеальности  $\eta = 2.4$  соответствует паритетному влиянию двух механизмов: рекомбинации и туннельного переноса. В табл. 2 этот механизм обозначен как рекомбинационный + туннельный. При увеличении прямого смещения напряжения выше  $0.15 \text{ В}$  механизм переноса становится туннельно-рекомбинационным. Описанная смена механизмов переноса носителей заряда хорошо иллюстрируется на рис. 5 в виде плавного изменения наклона графиков. Найденные с помощью графика на рис. 5, *b* значения плотности диодного тока насыщения для прямой ветви темновой ВАХ  $J_0$  равны  $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  для механизма рекомбинации и туннельного переноса и  $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  для туннельно-рекомбинационного механизма переноса носителей заряда.

Сопоставление световой и темновой ВАХ тестового образца Cu/FTO/ZnO/CuI/Cu (рис. 6) показывает, что изготовленная барьерная гетероструктура чувствительна к УФ-облучению в спектральном диапазоне 365–370 нм. При интенсивности облучения ультрафиолетом  $0.53 \text{ Вт/см}^2$  светочувствительность  $S \sim 2$ .

## 4. Заключение

Проведены исследования кристаллической структуры, электрических и оптических свойств электроосажденных в импульсном режиме наномассивов оксида цинка и изготовленных методом SILAR пленок иодида меди, на основе которых создана барьерная гетероструктура  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ . Анализ вольт-амперных характеристик гетероструктуры  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$  позволил определить ее электронные параметры, а именно шунтирующее сопротивление  $R_{sh} \cdot S_c = 879 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , последовательное сопротивление  $R_s \cdot S_c = 8.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , коэффициент выпрямления диода  $K = 17.6$ , высоту выпрямляющего барьера  $p$ – $n$ -перехода  $\Phi = 1.1 \text{ эВ}$ , коэффициент идеальности диода  $\eta = 2.4$ . Показано, что при малых напряжениях прямого смещения  $0 < U < 0.15 \text{ В}$  имеет место совместное влияние механизмов рекомбинации и туннельного переноса носителей заряда. При увеличении напряжения выше  $0.15 \text{ В}$  механизм переноса становится туннельно-рекомбинационным. Значения плотности диодного тока насыщения  $J_0$  составили  $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  для механизма рекомбинации и туннельного переноса и для туннельно-рекомбинационного механизма переноса носителей заряда соответственно. Изготовленная барьерная гетероструктура  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$  чувствительна к УФ-облучению в спектральном диапазоне 365–370 нм и может быть использована в качестве базовой приборной диодной структуры полупрозрачного детектора ближнего ультрафиолетового излучения.

## Список литературы

- [1] T.J. Marks. *Transparent electronics: from synthesis to applications*, ed. by A. Facchetti (United Kingdom, John Wiley & Sons, Ltd., 2010).
- [2] C.W. Litton, D.C. Reynolds, T.C. Collins. *Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications* (United Kingdom, John Wiley & Sons, Ltd., 2011).
- [3] H. Morkoç, Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009).
- [4] J. Zhu, R. Pandey, M. Gu. *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 475503 (2012).
- [5] Z. Yang, M. Wang, J. Ding, Z. Sun, L. Li, J. Huang, J. Liu, J. Shao. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (38), 21235 (2015).
- [6] S.M. Hatch, J. Briscoe, S. Dunn. *Adv. Mater.*, **25**, 867 (2013).
- [7] C. Liu, M. Peng, A. Yu, J. Liu, M. Song, Y. Zhang, J. Zhai. *Nano Energy*, **26**, 417 (2016).
- [8] J. Liu, Y. Zhang, C. Liu, M. Peng, A. Yu, J. Kou, W. Liu, J. Zhai, J. Liu. *Nanoscale Res. Lett.*, **11** (281), 1 (2016).
- [9] K. Ding, Q.C. Hu, D.G. Chen, Q.H. Zheng, X.G. Xue, F. Huang. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **33** (12), 1750 (2012).
- [10] F.-L. Schein, H. Wenckstern, M. Grundmann. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 092109 (2013).
- [11] N. Yamada, R. Ino, Y. Ninomiya. *Chem. Mater.*, **28** (14), 4971 (2016).
- [12] Z. Yang, M. Wang, S. Shukla, Y. Zhu, J. Deng, H. Ge, X. Wang, Q. Xiong. *Sci. Rep.*, **5**, 11377 (2015).

- [13] C. Yang, M. Kneiß, F.-L. Schein, M. Lorenz, M. Grundmann. *Sci. Rep.*, **6**, 21937 (2016).
- [14] C. Xiong, R. Yao. *Optik*, **126**, 1951 (2015).
- [15] Z. Hotra, P. Stakhira, V. Cherpak, D. Volynyuk, L. Voznyak, V. Gorbulyk, B. Tszih. *Photon. Lett. Poland*, **4** (1), 35 (2012).
- [16] S.A. Mohamed, J. Gasiorowski, K. Hingerl, D.R.T. Zahn, M.C. Scharber, S.S.A. Obayya, M.K. El-Mansy, N.S. Sariciftci, D.A.M. Egbe, P. Stadler. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **143**, 369 (2015).
- [17] M. Grundmann, F.-L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, H. Wenckstern. *Phys. Status Solidi A*, **210** (9), 1671 (2013).
- [18] A.R. Kumarasinghe, W.R. Flavell, A.G. Thomas, A.K. Mallick, D. Tsoutsou, C. Chatwin, S. Rayner, P. Kirkham, S. Warren. *J. Chem. Phys.*, **127**, 114703 (2007).
- [19] K.T. Butler. *Phys. Status Solidi A*, **212** (7), 1461 (2015).
- [20] C. Xiong, R. Yao. *Optik*, **126**, 1951 (2015).
- [21] Y.-H. Yan, Y.-C. Liu, L. Fang, Z.-C. Lu, Z.-B. Li, S.-X. Zhou. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **21**, 359 (2011).
- [22] B.R. Sankapal, E. Goncalves, A. Ennaoui, M.C. Lux-Steiner. *Thin Sol. Films*, **451–452**, 128 (2004).
- [23] R.N. Bulakhe, N.M. Shinde, R.D. Thorat, S.S. Nikam, C.D. Lokhande. *Current Appl. Phys.*, **13**, 1661 (2013).
- [24] B.R. Sankapal, A. Ennaoui, T. Guminskaya, T. Dittrich, W. Bohne, J. Rfhrich, E. Strub, M.C. Lux-Steiner. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 142 (2005).
- [25] S.L. Dhere, S.S. Latthe, C. Kappenstein, S.K. Mukherjee, A.V. Rao. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 3967 (2010).
- [26] Н.П. Ключко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **48** (4), 549 (2014).
- [27] Н.П. Ключко, Е.С. Клепикова, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова, В.Р. Копач, В.Н. Любов, М.В. Кириченко, А.В. Копач. *ФТП*, **49** (2), 219 (2015).
- [28] N.P. Klochko, K.S. Klepikova, I.I. Tyukhov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, G.S. Khrypunov, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, V.V. Starikov, M.V. Kirichenko. *Solar Energy*, **117**, 1 (2015).
- [29] N.P. Klochko, K.S. Klepikova, I.I. Tyukhov, Y.O. Myagchenko, E.E. Melnychuk, V.R. Kopach, G.S. Khrypunov, V.M. Lyubov, A.V. Kopach. *Solar Energy*, **120**, 330 (2015).
- [30] Н.П. Ключко, Е.С. Клепикова, В.Р. Копач, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Н. Любов, А.В. Копач. *ФТП*, **50** (3), 357 (2016).
- [31] V.R. Kopach, K.S. Klepikova, N.P. Klochko, I.I. Tyukhov, G.S. Khrypunov, V.E. Korsun, V.M. Lyubov, A.V. Kopach, R.V. Zaitsev, M.V. Kirichenko. *Solar Energy*, **136**, 23 (2016).
- [32] F. Chowdhury. *J. Electron Dev.*, **10**, 448 (2011).
- [33] С.В. Цыбуля. *Введение в структурный анализ нанокристаллов* (Новосибирск, НГУ, 2008).
- [34] Y. Peng, N. Yaacobi-Gross, A.K. Perumal, H.A. Faber, G. Vourlias, P.A. Patsalas, D.D.C. Bradley, Z. He, T.D. Anthopoulos. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 243302 (2015).
- [35] A. Axelevitch, G. Golan. *Facta Universitatis. Series: Electronics and Energetics*, **26** (3), 187 (2013).
- [36] B. Ghosh, S. Chowdhury, P. Banerjee, S. Das. *Thin Sol. Films*, **519**, 3368 (2011).
- [37] N.P. Klochko, O.V. Lukianova, V.R. Kopach, I.I. Tyukhov, N.D. Volkova, G.S. Khrypunov, V.M. Lyubov, M.M. Kharченко, M.V. Kirichenko. *Solar Energy*, **134**, 156 (2016).
- [38] A.G. Milnes, D.L. Feucht. *Heterojunctions and metal-semiconductor junctions* (USA, N.Y., Academic Press, 1972).
- [39] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979).
- [40] З.Д. Ковалюк, В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский, Б.В. Кушнир, В.В. Нетяга, В.В. Хомяк. *Технология и конструирование в электрон. аппаратуре*, № 5–6, 50 (2015).
- [41] K. Ding, Q.C. Hu, D.G. Chen, Q.H. Zheng, X.G. Xue, F. Huang. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **33** (12), 1750 (2012).
- [42] Н.И. Бочкарева, В.В. Вороненков, Р.И. Горбунов, А.С. Зубрилов, Ю.С. Леликов, Ф.Е. Латышев, Ю.Т. Ребане, А.И. Цюк, Ю.Г. Шретер. *ФТП*, **44** (6), 822 (2010).
- [43] В.В. Брус, М.И. Илащук, И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий. *ФТП*, **48** (4), 504 (2014).

Редактор Г.А. Оганесян

### The barrier $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$ heterostructure based on the electrodeposited in a pulsed mode zinc oxide nanoarrays and copper iodide films made by SILAR

N.P. Klochko<sup>1</sup>, V.R. Kopach<sup>1</sup>, G.S. Khrypunov<sup>1</sup>, V.E. Korsun<sup>1</sup>, N.D. Volkova<sup>2</sup>, V.N. Lyubov<sup>1</sup>, M.V. Kirichenko<sup>1</sup>, A.V. Kopach<sup>1</sup>, D.O. Zhadan<sup>1</sup>, A.N. Otchenashko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Technical University „Kharkiv Polytechnic Institute“, 61000 Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup> Zhukovsky National Aerospace University „Kharkiv Aviation Institute“, 61070 Kharkiv, Ukraine

**Abstract** Semitransparent  $p\text{-CuI}/n\text{-ZnO}$  barrier heterostructure investigated as a forward-looking device diode base for a near UV detector. The analyses of the crystal structure, electrical and optical properties of the pulse electrodeposited zinc oxide nanoarrays and copper iodide films made by SILAR were performed, on the base of which the  $n\text{-ZnO}/p\text{-CuI}$  barrier heterostructure sensitive to UV radiation in the spectral range 365–370 nm was created. By means of current-voltage characteristics the shunt resistance  $R_{sh} \cdot S_c = 879 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , the series resistance  $R_s \cdot S_c = 8.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , the diode rectification coefficient  $K = 17.6$ , the rectifying barrier height of the  $p\text{-}n$  junction  $\Phi = 1.1 \text{ eV}$  and the ideality factor  $\eta = 2.4$  were obtained. It is shown that the both recombination and tunneling of charge carriers are at small forward biases  $0 < U < 0.15$ . When the voltage is above 0.15 V the transfer mechanism becomes tunnel-recombination. Values of the diode saturation current densities  $J_0$  are  $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  for the recombination and tunneling mechanism and  $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  for the tunnel-recombination mechanism of charge carrier transport.