

Электрофизические свойства пленок сульфида цинка, полученных методом вакуумной сублимации в замкнутом объеме

© Д.И. Курбатов[†]

Сумский государственный университет,
UA-40007 Сумы, Украина

(Получена 6 ноября 2012 г. Принята к печати 22 января 2013 г.)

Исследованы электрофизические свойства пленок сульфида цинка, полученных вакуумной сублимацией в квазизамкнутом объеме. В результате анализа вольт-амперных характеристик в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом, и зависимостей проводимость–температура определены энергетические значения локализованных состояний в запрещенной зоне пленок ZnS.

1. Введение

ZnS — широкозонный (3.68 эВ (ZB)) бинарный полупроводник группы A^{II}B^{VI} в последнее время благодаря уникальным оптическим свойствам (высокая пропускная способность в большом интервале длин волн и низкий коэффициент отражения) привлекает повышенное внимание исследователей. Широкое распространение он получил как порошковый люминофор. В данное время пленки этого материала все больше применяются в качестве антиотражающих покрытий солнечных элементов (СЭ) на основе кремния, базовых слоев тонкопленочных электролюминесцентных приборов (световых панелей, табло, мнемонических схем, твердотельных экранов и т.п.), нетоксических слоев оптических окон для пленочных фотоэлементов на основе соединений CuInSe₂ (CIS), CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) и CdTe. Это в свою очередь предъявляет все новые требования к его свойствам.

Электрические свойства пленок ZnS по сравнению с оптическими изучены недостаточно. Как известно из более ранних работ, удельное электрическое сопротивление монокристаллов сульфида цинка является значительным и изменяется в интервале от $\rho = 10^{10}$ Ом·см до $\rho = 10^{14}$ Ом·см [1,2]. Поликристаллические пленки ZnS имеют несколько меньшее удельное сопротивление: $\rho = 10^5 - 10^{12}$ Ом·см [3–5]. Величина сопротивления для пленок ZnS определяется многими факторами, основными из которых являются: технология получения, толщина, температура конденсации и т.п.

Зависимости ток–напряжение пленок сульфида цинка в интервале напряжений смещения от 0 до 100 В, как правило, имеют линейный характер [3,6]. Нелинейности на ВАХ монокристаллов ZnS толщиной 0.1–1 мм наблюдались лишь при значительно больших напряжениях — $1 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$ В [1,2]. Наклон прямых ветвей зависимостей в двойных логарифмических координатах к оси напряжений при этом обычно изменяется от $I \propto U$ до $I \propto U^2$. На ВАХ также наблюдались скачки тока, связанные с заполнением глубоких ловушек в ZnS. Это может быть объяснено протеканием токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). При исследовании

более тонких монокристаллических пластин ($d \approx 5$ мкм) полное заполнение ловушек наблюдалось при напряжениях 50–100 В [7].

Исследование температурных зависимостей проводимости слоев ZnS, полученных методами химического осаждения и пиролиза, проведено в работах [5,8], $\sigma(T)$ зависимости пленок, нанесенные методом сублимации в квазизамкнутом объеме (CSS), изучались в [9–11]. Было показано, что независимо от метода получения пленок энергия активации их проводимости (E_a) является функцией толщины, температуры конденсации и химического состава слоев. Энергии активации проводимости конденсатов ZnS, найденные по наклонам зависимостей проводимость–температура (зависимостей $\sigma(T)$), систематизированы в табл. 1.

Из таблицы видно, что E_a пленок, полученных методом CSS, несколько более низкие, чем у слоев, полученных химическим осаждением. Необходимо отметить, что E_a , как правило, совпадает с энергией залегания уровней локализованных состояний (ЛС) собственных точечных дефектов в материале.

Как можно увидеть из краткого анализа литературных данных, электрофизические свойства пленок ZnS действительно изучены недостаточно. В связи с этим и все более широким использованием этого полупроводника в активных оптоэлектронных устройствах возникает необходимость изучения его электрофизических свойств и параметров, которые их определяют, основными из таких параметров являются энергия и концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне полупроводника, а также их зависимость от условий осаждения.

2. Методика эксперимента

2.1. Получение структур In/ZnS/Mo

Поликристаллические пленки сульфида цинка были получены методом вакуумной сублимации в квазизамкнутом объеме (CSVS) [13]. В качестве подложек для осаждения использовались очищенные ситалловые пластины с подслоем молибдена, который согласован с ZnS по коэффициенту термического расширения. Подслой Mo наносился методом электронно-лучевого испа-

[†] E-mail: dkurbatov@sumdu.edu.ua

Таблица 1. Проводимость и энергии ее активации пленок ZnS, полученных различными методами

Метод получения	Переменный параметр	σ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	E_{a1} , эВ	E_{a2} , эВ	Литература
CBD	pH: 7–12	$6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-8}$	0.76–0.87	–	[12]
CBD	$l = 76 - 332$ нм	$0.4 - 1.8 \cdot 10^{-5}$	0.81–1.29	–	[5]
SP	–	$0.37 \cdot 10^{-5}$	0.8	–	[4]
CSS	–	10^{-7}	0.029	0.007	[9]
CSS	$l = 100 - 600$ нм	$10^{-8} - 10^{-5}$	0.28–0.61	0.06–0.14	[10]
CSS	Al: 0–6 ат%	$2.7 \cdot 10^{-5} - 24$	0.113	0.011	[11]

рения. Температура испарения составляла $T_e = 1173$ К, температура осаждения пленок ZnS изменялась в диапазоне $T_S = 523 - 673$ К. Верхние токосъемные контакты были изготовлены из In методом вакуумной конденсации с использованием сменных масок. Контакты к шарам халькогенида наносились непосредственно после осаждения пленок ZnS. Для обеспечения диффузии материала контактов в полупроводниковый слой и создания омического контакта образцы отжигались в вакууме при $T = (323 - 373)$ К на протяжении 5 мин.

2.2. Электрофизические исследования образцов

Измерения темновых ВАХ и зависимостей $\sigma(T)$ полученных пленок при разных температурах проводились с использованием стандартных методик [14]. Исследование электрофизических свойств полученных образцов проводилось в вакууме при давлении остаточных газов $P \approx 10^{-3}$ Па с помощью комплекса аппаратуры, схема которой представлена на рис. 1.

Питание электрической схемы осуществлялось от источника стабилизированного напряжения „AIP B5

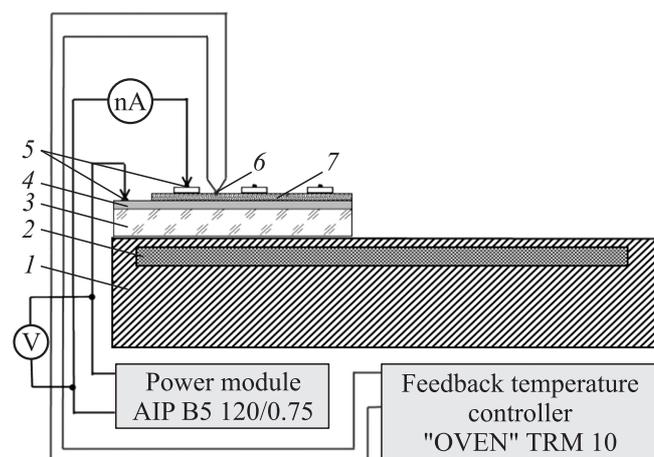


Рис. 1. Схема электроизмерений для исследования ВАХ и зависимостей $\sigma(T)$ полупроводниковых пленок. 1 — держатель нагревателя, 2 — нагревательный элемент, 3 — подложка, 4 — нижний токосъемный контакт (Mo, ITO), 5 — верхний токосъемный контакт с электродом, 6 — термопара, 7 — пленка ZnS.

120/0.75», что обеспечивало возможность прецизионного регулирования напряжения в электрической цепи в диапазоне $U = 0.1 - 120$ В. Ток, который проходил через образцы в интервале $I = (10^{-9} - 10^{-5})$ А, измерялся цифровым наноамперметром В 7-35. Падение напряжения на образце фиксировалось с помощью мультиметров АРРА-108N и УТ70В. Температура образца при исследовании контролировалась с помощью автоматического ПИД-регулятора „ОВЕН-10М“, входной сигнал к которому поступал от хромель-алюмелевой термопары.

2.3. Определение параметров локализованных состояний в пленках методом анализа ВАХ ТОПЗ

Для определения параметров ЛС в широкозонных полупроводниках и диэлектриках широкое распространение получила методика, основанная на анализе ВАХ в режиме ТОПЗ. Метод базируется на явлении монополярной инжекции из металлического контакта основных носителей заряда в исследуемый материал путем прикладывания к образцу напряжения смещения. При этом, как было показано в работах [7,15], существует тесная связь между особенностями ВАХ ТОПЗ (скачками тока, нелинейностями, перегибами) и параметрами ЛС, такими как глубина их залегания в ЗЗ материала E_t , концентрация N_t , распределение по энергиям и др.

Для случая твердого тела без ловушек выражение, которое описывает их ВАХ при монополярной инжекции, имеет вид

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{l^3}, \quad (1)$$

где j — плотность тока, который протекает через образец; U — напряжение смещения; μ — подвижность носителей заряда; $\varepsilon_0, \varepsilon$ — абсолютная и относительная диэлектрические постоянные материала; l — толщина образца.

Уравнение (1) характеризует максимальный ток монополярной инжекции в полупроводнике при заданном расстоянии между катодом и анодом. Для обработки экспериментальных зависимостей ток-напряжение используют приближение мелких и глубоких ловушек [7]. Для случая мелких ловушек ($E_t < F$, где F — положение квазиуровня Ферми) ВАХ ТОПЗ записывается в

виде [16]

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{U^2}{l^3}, \quad (2)$$

где параметр Ламперта $\theta \ll 1$ представляет собой отношение концентрации свободных носителей (n_f) на аноде к общей концентрации (свободных и захваченных) носителей (n_s).

При повышении напряжения концентрация инжектированных свободных носителей заряда увеличивается, что приводит к смещению квазиуровня Ферми. В результате ловушки могут стать глубокими ($E_F > E_t$), после чего их преобладающая часть заполняется носителями. Это приводит к тому, что при предельном значении напряжения полного заполнения ловушек (U_{cto}) плотность тока, который проходит через образец, быстро увеличивается от малой величины, которая отвечает области свободных ловушек (2), к значению, характерному для безловушечного материала (1). Напряжение U_{cto} в случае присутствия в материале моноэнергетических ЛС при этом определяется их концентрацией:

$$U_{\text{cto}} = \frac{qN_t l^2}{2\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (3)$$

Из этого уравнения легко определить концентрацию ЛС в пленках ZnS:

$$N_t = \frac{2\varepsilon \varepsilon_0 U_{\text{cto}}}{q l^2}, \quad (4)$$

где q — заряд электрона.

Рассчитав плотность тока в безловушечном материале для известных геометрических размеров исследуемого образца и измерив ток на квадратичном участке ВАХ, легко найти параметр Ламперта θ . Отметим, что этот параметр также может быть определен за напряжением перехода от омического участка ВАХ к квадратичной U_{Ω} .

Если известны значения параметра θ и концентрации ловушек N_t , то глубина их залегания в ЗЗ материала E_t рассчитывается с использованием уравнения [7,16]

$$E_t = kT \ln \frac{N_c}{\theta g N_t}, \quad (5)$$

где g — фактор спинового вырождения ЛС, который принимает значения 0,5, 1 и 2. При расчетах обычно считается, что $g = 1$; N_c — плотность состояний в зоне проводимости; N_v — плотность состояний в валентной зоне.

Более надежным методом определения E_t является измерение коэффициента θ на ловушечном квадратичном участке ВАХ ТОПЗ как функции температуры. Согласно работам [16,17], связь между глубиной залегания ловушек E_t и температурой определяется следующим образом:

$$E_t = kT \ln \frac{e \mu N_{c(v)}}{d} + kT \ln \frac{2U - U_j}{j}. \quad (6)$$

При этом результирующий график зависимости $\ln j(1/T)$ представляет собой прямую с тангенсом угла наклона E_t/k , а отрезок, который она отсекает на оси

ординат, равняется $\ln N_c/gN_t$. Указанный метод определения E_t требует дополнительных измерений температурной зависимости, однако погрешность в определении подвижности отражается на величине E_t только логарифмически [16,17]. Следует отметить, что пленки ZnS, которые исследованы в работе, являются поликристаллическими, что, по причине наличия границ зерен, значительно усложняет прямые измерения подвижности стандартными методиками (например, холловские измерения). В связи с этим нами был изучен ряд работ [18–20], в которых были проведены исследования зависимости подвижности носителей заряда от температуры осаждения для соединений $A^{II}B^{VI}$. Выявлено, что при повышении температуры подложки, в подобном нашему диапазоне температур, изменение подвижности составляет всего несколько единиц ($3-5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Если учесть это изменение в выражении (6), то мы получим погрешность около 10^{-4} эВ, что на порядок меньше максимальной погрешности определения величины E_t , которая составляет величину $kT \approx 0.026$ эВ (при температуре измерений 300 К) [16,17].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Типичные ВАХ, построенные в двойных логарифмических координатах, и зависимости $\sigma(T)$, снятые на омическом участке кривых ток-напряжение для пленок ZnS, полученных при разных температурах конденсации, приведены на рис. 2.

На ВАХ высокотемпературных конденсатов в двойном логарифмическом масштабе наблюдалось несколько линейных участков с разным наклоном к оси напряжений. Как правило, выделялись участки с зависимостью силы тока от напряжения вида: $I-U$, $I-U^2$, $I-U^{3-7}$ и $I-U^{9-11}$. Такое изменение углов наклона ВАХ при повышении напряжения смещения является характерной особенностью ТОПЗ. Соответственно скачки тока на ВАХ, обусловленные заполнением глубоких ловушек, и могут быть использованы для определения параметров этих ЛС.

Как видно из рис. 2, зависимости $\sigma(T)$ исследованных структур в основном представляют собой несколько линейных участков, угол наклона которых к оси абсцисс уменьшается при снижении температуры измерения. В области комнатных температур наблюдается участок с нулевым наклоном, который отвечает области насыщения мелких примесей. Такие особенности зависимостей $\sigma(T)$ являются характерными для материала, который содержит несколько видов акцепторных (донорных) примесей с разной энергией активации. В случае сульфида цинка, который имеет n -тип проводимости, вид зависимостей $\sigma(T)$ определяется преимущественно донорными примесями. Следует отметить, что для пленки, нанесенной при $T_s = 523$ К (рис. 2, а), нам не удалось провести измерения в области высоких температур, это

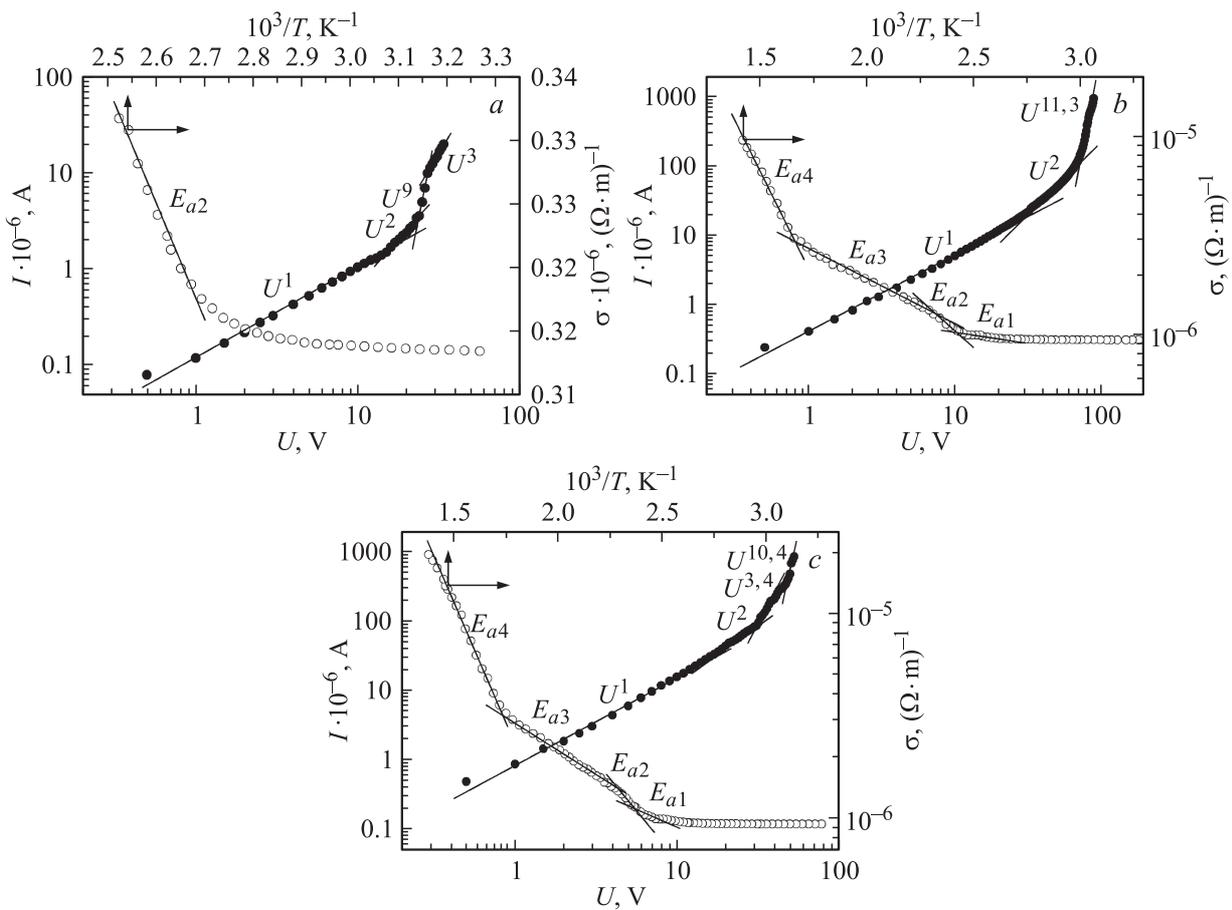


Рис. 2. ВАХ структур In/ZnS/Mo, полученных при комнатной температуре, и зависимости $\sigma(T)$, измеренные на омическом участке ВАХ. Температуры осаждения пленок ZnS ($T_e = 1173$ K): $T_s = 523$ (a), 590 (b), 673 K (c).

объясняется электрическим пробоем исследуемого образца при температурах измерения около 400 K. Именно поэтому на соответствующей зависимости образца было зафиксировано лишь три линейных участка с малыми энергиями активации. Для образцов, полученных при больших температурах конденсации (рис. 2, b, c), характерным было присутствие 4–5 линейных участков. Кроме этого, на зависимостях $\sigma(T)$ таких образцов наблюдаются участки, где угол наклона с повышением температуры измерения не уменьшается, а, наоборот, увеличивается. Это явление характерно для скомпенсированных материалов [21] и свидетельствует о присутствии в материале, наряду с донорными, акцепторных центров.

Для изучения влияния отжига на электрофизические свойства пленок ZnS нами было проведено исследование зависимости $\sigma(T)$ образца халькогенида при его нагревании и охлаждении (рис. 3).

Как видно из рисунка, при переходе от нагревания к охлаждению образца вид зависимости проводимости от обратной температуры несколько изменяется, это проявляется в увеличении энергии активации удельной проводимости в области высоких температур измерения. Следует отметить, что изменение проводимости вслед-

ствие температурного отжига является характерным для пленок сульфида цинка. Как показано в [22], отжиг может значительно снижать удельное сопротивление.

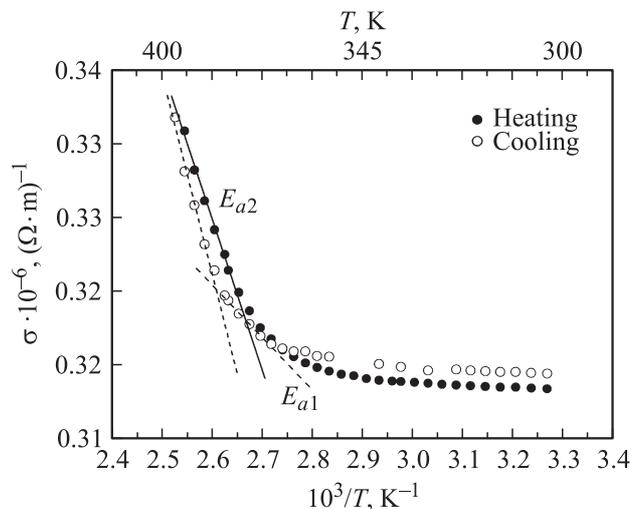


Рис. 3. Температурная зависимость удельной проводимости пленки ZnS ($T_e = 1173$ K, $T_s = 523$ K) при нагреве и охлаждении образца (300–400 K).

Таблица 2. Параметры ЛС, полученные путем анализа ВАХ ТОПЗ и зависимостей $\sigma(T)$ на омическом участке ВАХ для пленок ZnS

T_s, K ($T_e = 1173 K$)	ВАХ ТОПЗ		Зависимости $\sigma-T$	
	$E_t, \text{эВ}$	$N_t, \text{см}^{-3}$	$E_{ax}, \text{эВ}$	
			Нагрев	Литература
523 K	0.22	$5 \cdot 10^{14}$	–	0.029 [9]
			0.07	0.06 [10]
590 K	0.25	$1.5 \cdot 10^{15}$	0.07	0.06 [10]
			0.24	0.24; 0.25 [10,20]
			0.33	0.31–0.33 [20]
			0.87	0.81–1.29 [12]
673 K	0.23	$8 \cdot 10^{14}$	0.03	0.029 [9]
			0.23	0.24; 0.25 [10,20]
			0.15	0.14 [3,10]
			0.46	–

Из анализа ВАХ ТОПЗ, используя выражения (4), (5), в пленках ZnS нами выявлены ловушечные уровни с глубиной залегания $E_t = (0.22-0.25)$ эВ и концентрацией $N_t = 5 \cdot 10^{14} - 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Найденные ЛС могут быть обусловлены присутствием межузельного атома цинка Zn_i^{2+} . Ловушечные уровни с энергиями залегания $E_t = (0.24-0.25)$ эВ наблюдались также в [23,24] методом термостимулированных токов.

В соответствии с уравнением Аррениуса из зависимостей $\sigma(T)$ нами определены энергии активации проводимости на линейных участках. Они составляют: $E_{a1} = 0.03$, $E_{a2} = (0.07-0.08)$, $E_{a3} = 0.15$, $E_{a4} = (0.23-0.24)$, $E_{a5} = 0.33$, $E_{a6} = 0.46$, $E_{a7} = 0.87$ эВ. Точность расчетов глубины залегания ловушек составляет kt (~ 0.026 эВ при комнатной температуре).

Результаты расчетов параметров ЛС в пленках ZnS, полученных при разных температурах, с использованием методов анализа ВАХ ТОПЗ и зависимостей $\sigma(T)$, сведены в табл. 2. Здесь же для сравнения приведены литературные данные, полученные другими исследователями.

Как видно из таблицы, наблюдается определенная корреляция между параметрами ЛС в пленках ZnS, полученных в разных работах. Кроме этого, в ряде случаев происходит совпадение значений энергий залегания дефектов, определенных из ВАХ ТОПЗ и зависимостей $\sigma(T)$. Уровни с энергией активации $E_a = 0.15$ и $E_a = (0.22-0.25)$ эВ можно связать с одно- и дважды заряженным межузельным атомом цинка. Идентифицировать другие найденные ЛС не удалось, поскольку на данный момент в литературе отсутствуют указания о

их физической природе. Следует отметить, что более глубокие уровни были изучены нами ранее [25].

4. Заключение

Исследования электрофизических свойств пленок ZnS, полученных CSVS методом, показали, что их удельное сопротивление составляет $\rho \sim 10^6 - 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, причем ρ мало зависит от температуры осаждения пленок, но уменьшается при отжиге пленок. Показано, что при напряжениях смещения $U > 80 \text{ В}$ вид кривых ВАХ изменяется от линейного к характерному для ТОПЗ. Путем анализа ВАХ и зависимостей $\sigma(T)$ установлены уровни залегания ЛС в запрещенной зоне пленок ZnS, они составляют: $E_{a1} = 0.03$, $E_{a2} = (0.07-0.08)$, $E_{a3} = 0.15$, $E_{a4} = (0.22-0.25)$, $E_{a5} = 0.33$, $E_{a6} = 0.46$, $E_{a7} = 0.87$ эВ. Уровни с энергией активации $E_a = 0.15$ и $E_a = (0.22-0.25)$ эВ определены как уровни одно- и дважды заряженного межузельного атома цинка: Zn_i^{1+} , Zn_i^{2+} .

Работа выполнена при поддержке Госинформнауки и МОН Украины.

Автор выражает благодарность А.С. Опанасюку за помощь в обработке ВАХ в режиме ТОПЗ.

Список литературы

[1] J. Balasz. Acta Physica Academia Scientiarum Hungaricae, **25** (4), 413 (1968).
 [2] V. Korsun, E.Mal'tsev, V. Romanchenko et al. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika, **2**, 131 (1970).

- [3] E. Turan, M. Zor, A. Aybek et al. *Physica B*, **395**, 57 (2007).
- [4] V. Kumar, M. Sharma, J. Gaur et al. *Chalcogenide Lett.*, **5** (11), 289 (2008).
- [5] A. Bale, D. Kulkarni. *Bull. Mater. Sci.*, **28** (1), 43 (2005).
- [6] P. Antonenko, S. Abdrashitov, P. Troyan. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*, **6**, 29 (1990).
- [7] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973) с. 222.
- [8] V. Kumar, M. Sharma, J. Gaur et al. *Chalcogenide Lett.*, **5** (11), 289 (2008).
- [9] Y. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K. Ramakrishna Reddy. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2409 (2006).
- [10] Y. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K. Ramakrishna Reddy. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **20**, 035 205 (2008).
- [11] Y. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K. Ramakrishna Reddy et al. *Sol. St. Sci.*, **11**, 224 (2009).
- [12] J. Abbas, C. Mehta, G. Saini et al. *Digest J. Nanomaterials and Biostructures*, **2** (3), 271 (2007).
- [13] D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S.M. Duvanov et al. *Sol. St. Sci.*, **13** (5), 1068 (2011).
- [14] Л.П. Павлов. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов* (М., Высш. шк., 1987) с. 239.
- [15] S. Nespurek, J. Sworakowski. *J. Appl. Phys.*, **51** (4), 2098 (1980).
- [16] В. Хуанг. *Перенос электронов в твердых телах* (М., Мир, 1984) с. 352.
- [17] M.A. Farrukh. *Advanced Aspects of Spectroscopy* (Rijeka, InTech, 2012) p. 499.
- [18] J.W. Seong. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22** (4), 1139 (2004).
- [19] А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, А.А. Абдуллаев, С.Н. Сульянов. *ФТП*, **44** (1), 34 (2010).
- [20] X.L. Xu, S.P. Lau, J.S. Chen, Z. Sun, B.K. Tay, J.W. Chai. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **4**, 617 (2001).
- [21] G. Gildenblat, A. Rao. *J. Appl. Phys.*, **61** (7), 2683 (1984).
- [22] В. Баранюк, В. Махний. *ФТП*, **31** (9), 1074 (1997).
- [23] M. Ashrat, M. Mehmood, A. Qayyum. *ФТП*, **46** (10), 1349 (2012).
- [24] M. Atakova, P. Ramazanov, E. Sal'man. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*, **10**, 95 (1973).
- [25] D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S. Kshnyakina et al. *Romanian J. Phys.*, **55** (1), 213 (2010).

Редактор Т.А. Полянская

Electrophysical properties of zinc sulfide films obtained by close-spaced vacuum sublimation technique

D.I. Kurbatov

Sumy State University,
UA-40007 Sumy, Ukraine

Abstract In this work electrophysical properties of zinc sulfide films obtained by a close-spaced volume sublimation technique are investigated. Analysis of current–voltage characteristics with of space charge limited currents condition and conductivity–temperature dependences enable to determine the energy of localized states in band-gap of ZnS films.