Электрические свойства МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe

© В.В. Брус^{+*¶}, М.И. Илащук⁺, И.Г. Орлецкий⁺, П.Д. Марьянчук⁺, К.С. Ульяницкий⁺

+ Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,

58012 Черновцы, Украина

* Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,

D-12489 Berlin, Germany

(Получена 21 марта 2013 г. Принята к печати 1 апреля 2013 г.)

Впервые изготовлены МОП диоды In/TiO₂/*p*-CdTe с помощью дешевого метода спрей-пиролиза, которые имели коэффициент выпрямления $K = 6 \cdot 10^3$ при внешнем смещении 2 В. Установлено, что доминирующим механизмом токопереноса в исследуемых МОП структурах при прямом и обратном напряжениях выступают туннельно-рекомбинационные процессы при участии энергетических уровней с глубиной залегания 0.25 эВ. Особенности вольт-фарадных характеристик МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe свидетельствуют о резком уменьшении сопротивления высокоомного слоя TiO₂ при прямом смещении, что обусловлено соотношением энергетических параметров компонентов исследуемой МОП структуры.

1. Введение

Халькогенидный полупроводник CdTe является перспективным материалом для применения в электронике, оптоэлектронике и солнечной энергетике благодаря своим электрическим и оптическим свойствам. Большая ширина запрещенной зоны теллурида кадмия, ~ 1.5 эB, дает возможность изготавливать на его основе температуроустойчивые диоды и транзисторы, а также высокоэффективные солнечные элементы [1–3]. Приборы на основе теллурида кадмия имеют высокую радиационную стойкость в широких температурных диапазонах [4].

Существует ряд работ, посвященных изготовлению и исследованию электрических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых гетеропереходов оксид металла/CdTe [3-13]. Во всех случаях оксиды металла имели высокую прозрачность в видимом диапазоне и высокую электрическую проводимость, выполняя функции компонента гетероперехода и оптического окна. Подобные полупроводниковые системы представляют собой значительный интерес для изготовления высокоэффективных солнечных элементов. Однако относительно низкие значения коэффициента выпрямления и высоты потенциального барьера таких гетеропереходов вследствие влияния поверхностных состояний и электрических диполей на гетерограницах не дают возможности рассматривать их в качестве эффективных полупроводниковых диодов.

В данной работе представлены результаты детального исследования электрических свойств впервые изготовленных МОП структур (металл—оксид—полупроводник) $In/TiO_2/p$ -CdTe, в которых тонкая пленка диоксида титана выступает, в отличие от прежде упоминавшихся гетеропереходов, в качестве высокоомной прослойки, с целью установления возможности использования таких структур в качестве выпрямляющих диодов.

2. Экспериментальная часть

Исследуемые МОП структуры In/TiO₂/*p*-CdTe были получены с помощью последовательного осаждения на свежесколотую поверхность (110) монокристаллических подложек *p*-CdTe тонкой пленки высокоомного диоксида титана методом спрей-пиролиза и индия методом термического испарения. Кристаллы для подложек были выращены методом Бриджмена при низком давлении паров кадмия в ампуле. Их электрические параметры при температуре T = 295 К имели следующие значения: удельная электропроводность $\sigma = 8.9 \cdot 10^{-2}$ См⁻¹ · см⁻¹, концентрация носителей заряда $p = 7.2 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

Нанесение пленок TiO₂ осуществляли распылением раствора $0.1 \dot{M}$ TiCl₃ в дистиллированной воде. В качестве газа-носителя выступал сжатый до давления ~ 1.5 атм воздух. Подложки CdTe нагревали до температуры $\sim 400^{\circ}$ C.

Электрическое сопротивление изготовленных тонких пленок TiO_2 измеряли при комнатной температуре с помощью двухзондового метода с использованием электрометрического усилителя с входным сопротивлением 10^{12} Ом. Однако сопротивление пленок было настолько высоким, что не поддавалось измерению. Этот факт свидетельствует об отсутствии вакансий кислорода в исследуемых тонких пленках TiO_2 .

Для установления влияния высокоомного слоя TiO₂ был также изготовлен контакт металл-полупроводник In/*p*-CdTe путем напыления пленки индия методом термического испарения на свежесколотую пластину теллурида кадмия.

Электрические свойства полученных структур $In/TiO_2/p$ -CdTe и In/p-CdTe исследовали путем измерения вольт-амперных (BAX) и вольт-фарадных (BФХ) характеристик при разных температурах и частотах переменного сигнала соответственно с помощью комплекса SOLARTRON SI 1286, SI 1255.

[¶] E-mail: victorbrus@mail.ru

3. Результаты и их обсуждение

Полученные МОП структуры In/TiO₂/p-CdTe обладали ярко выраженными диодными характеристиками с коэффициентом выпрямления $K = 6 \cdot 10^3$ при напряжении V = 2 B и температуре T = 295 K. Вольт-амперные характеристики одной из исследуемых структур, измеренные при прямом смещении, показаны на рис. 1. Путем экстраполяции линейных участков ВАХ I(V) до пересечения с осью напряжений V определена контактная разность потенциалов φ_0 на гетеропереходе при разных температурах. При $T = 295 \,\mathrm{K}$ величина φ_0 составляла 1.27 В, что подтверждает хорошие выпрямляющие характеристики исследуемых электрических переходов. Установлено, что температурная зависимость высоты потенциального барьера $e\phi_0$ изготовленных МОП структур In/TiO₂/*p*-CdTe в исследуемом диапазоне температур хорошо описывается уравнением

$$e\varphi_0(T) = e\varphi_0 - \beta_\omega T,\tag{1}$$

где $\beta_{\varphi} = 4.4 \cdot 10^{-3}$ эВ · K⁻¹ — температурный коэффициент высоты потенциального барьера, а $e\varphi_0(0) = 2.94$ эВ — его высота при абсолютном нуле температуры (вставка *a* на рис. 1). Определенное значение $e\varphi_0(0)$ значительно превышает ширину запрещенной зоны CdTe ($E_g = 1.5$ эВ), что обусловлено наличием высокоомного слоя диоксида титана и поверхностными состояниями на границе раздела TiO₂/CdTe.

На вставке *b* рис. 1 показана вольт-амперная характеристика I(V) электрического перехода In/*p*-CdTe. Несмотря на значительное различие работ выхода индия и теллурида кадмия дырочной проводимости, величина встроенного потенциала составляет лишь 0.7 В, что свидетельствует о существенном влиянии поверхностных состояний на границе раздела.



Рис. 1. Прямые ветви ВАХ МОП диода In/TiO₂/*p*-CdTe при разных температурах. На вставках: *а* — температурная зависимость высоты потенциального барьера; *b* — ВАХ контакта металл—полупроводник In/*p*-CdTe при 295 К.

Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 4



Рис. 2. Энергетическая диаграмма МОП диода In/TiO₂/ *p*-CdTe. E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны, E_F — уровень Ферми, E_{vac} — уровень вакуума; Φ_{In} , Φ_{CdTe} — сродство к электрону в In и CdTe.

На основе полученных данных из анализа ВАХ, представленных на рис. 1 для выпрямляющих структур In/TiO₂/*p*-CdTe и In/*p*-CdTe, а также с учетом литературных данных [9,14,15] можно построить энергетическую диаграмму исследуемых МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe (рис. 2). Наличие энергетических состояний на границе раздела диоксида титана и теллурида кадмия приводит к значительному увеличению разрыва зон проводимости ($\Delta E_c = 0.38$ эВ) в сравнении с расчетными значениями на основании сродства к электрону материалов (0.02 эВ). Распределение электростатического потенциала между слоем TiO₂ (0.55 В) и обедненной носителями заряда областью CdTe (0.7 эВ) основано на анализе электрических свойств гетероструктуры.

Анализ прямых ветвей BAX МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe, построенных в полулогарифмическом масштабе, показал, что зависимости $\ln I = f(V)$ отображаются прямолинейными участками, наклон которых не зависит от температуры (рис. 3). Это свидетельствует об экспоненциальной зависимости тока от напряжения и указывает на нетепловую природу механизмов токопереноса, что также подтверждается большим значением коэффициента неидеальности: $n \approx 4.8$ при T = 295 K. Таким образом, прямой ток не изменяется по закону exp(e/nk), где k — постоянная Больцмана, который описывает ВАХ в случае надбарьерного токопереноса



Рис. 3. Прямые ветви ВАХ МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe в полулогарифмическом масштабе при разных температурах. На вставке — температурная зависимость величины *BN*_t.

со значением n = 1 и в случае рекомбинации в области пространственного заряда с n = 2.

Установленные особенности экспериментальных зависимостей $\ln I = f(V)$ дают возможность утверждать, что основным механизмом тока является туннелирование при участии рекомбинационных центров вблизи границы раздела TiO₂/CdTe. В этом случае прямые ветви BAX можно описать формулой [16,17]

$$I(V) = BN_t \exp[-\alpha(\varphi_0 - V)], \qquad (2)$$

где B — постоянная, N_t — концентрация ловушек в запрещенной зоне полупроводника, α — величина, которая зависит от эффективной массы электронов, диэлектрической проницаемости, равновесной концентрации носителей и формы барьера. Коэффициент α определяется из наклона прямолинейных участков ВАХ и принимает значение 8.14 B^{-1} , которое не зависит от температуры.

Значение величины *BN_t* можно определить из выражения

$$BN_t = \exp\left|\ln I_0 + \alpha \varphi_0(T)\right|,\tag{3}$$

где $\ln I_0$ определяется экстраполяцией прямолинейных участков ВАХ до пересечения с осью токов. Поскольку заполнение ловушек электронами определяется функцией распределения Ферми–Дирака, величина BN_t должна зависеть от температуры по экспоненциальному закону, который подтверждается экспериментально (рис. 3, вставка). Наклон полученной зависимости определяет глубину залегания энергетических уровней, участвующих в туннельно-рекомбинационных процессах, которая в данном случае составляет 0.25 эВ.

Можно предположить, что установленный при прямом смещении туннельный механизм токопереноса будет доминирующим и при изменении полярности внешнего напряжения. В случае туннельно-рекомбинационного характера обратного тока его зависимость от смещения $I_{rev}(V)$ для резкого гетероперехода описывается выражением [16,17]

$$I_{\rm rev} = a_0 \exp\left(-\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_0 - V}}\right),\tag{4}$$

где a_0 — параметр, который определяется вероятностью заполнения энергетических уровней, принимающих участие в процессе туннелирования, b_0 характеризует скорость изменения тока с напряжением.

Согласно выражению (4), зависимость $I_{rev}(V)$ в координатах $\ln I_{rev} = f(\varphi_0 - V)^{-1/2}$ должна изображаться прямыми, что и наблюдается в эксперименте во всей исследуемой области обратных напряжений (рис. 4).

Значение параметра a_0 определяется продолжением прямолинейных участков обратных ВАХ до пересечения с осью ординат. Для исследуемых структур наблюдается температурная зависимость величины a_0 , которая в координатах $\ln a_0 = f(10^3/T)$ аппроксимируется прямой линией (см. вставку к рис. 4).

Определенная глубина залегания энергетического уровня, с которого происходит туннелирование при обратном смещении, составляет 0.25 эВ, что совпадает с глубиной залегания энергетического уровня, полученной при анализе механизмов токопереноса в области прямых смещений. Таким образом, в процессах туннелирования носителей заряда, которые имеют место как при прямом, так и при обратном смещениях, принимают участие электрические центры одной природы.

Наиболее вероятно предположить, что найденный уровень формируется состояниями на границе раздела $TiO_2/CdTe$ или в области пространственного заряда, локализованного в теллуриде кадмия. Известно, что состояния с такой глубиной уровней создаются сложными дефектами с участием неконтролируемых примесей, которые в нелегированных кристаллах теллурида кадмия могут быть в значительном количестве, $\sim (10^{16}-10^{17})$ см⁻³ [18].



Рис. 4. Обратные встви ВАХ в координатах $\ln I_{\text{rev}} = f(\varphi_0 - V)^{-1/2}$. На вставке — температурная зависимость параметра a_0 .

Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 4



Рис. 5. Вольт-фарадные характеристики МОП структур In/TiO₂/*p*-CdTe при разных частотах переменного сигнала: *1* — 10 кГц, *2* — 20 кГц, *3* — 3 МГц.



Рис. 6. Эквивалентная схема исследуемых МОП структур при обратном (*a*) и прямом смещении (*b*). R_b — сопротивление обедненной области, C_b — барьерная емкость, R_{ox} — сопротивление слоя TiO₂, C_{ox} — емкость слоя TiO₂, R_s — последовательное сопротивление.

Следует отметить, что вольт-фарадные характеристики C(V) исследуемых МОП диодов хорошо согласуются с зависимостями I = f(V) и объясняются в рамках предложенной энергетической диаграммы (рис. 2). Вольт-фарадные характеристики C(V) МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe в координатах $C^{-2} = f(V)$ при комнатной температуре и разных частотах возбуждающего сигнала ω показаны на рис. 5, где C — измеренная емкость. При низких частотах ВФХ исследуемых структур характеризуются двумя ярко выраженными участками: в области обратных смещений наблюдалась незначительная зависимость емкости структуры от приложенного внешнего напряжения, а при изменении полярности — более резкая зависимость (рис. 5, кривые 1 и 2). Установленные особенности ВФХ могут быть интерпретированы наличием высокоомного слоя диоксида титана, сопротивление которого Rox существенно уменьшается при включении гетероперехода в прямом направлении [19].

При обратном смещении исследуемые МОП диоды можно рассматривать в рамках эквивалентной схемы, изображенной на рис. 6, *а* (первое приближение, поскольку схема не учитывает влияния поверхностных состояний).

С учетом вышесказанного рассчитанная емкость C МОП диода представляет собой сложную зависимость от параметров его эквивалентной схемы (рис. 5, область I, кривые 1 и 2):

$$C = \frac{1}{\omega} \left[\frac{\omega C_b R_b^2}{1 + \omega^2 C_b^2 R_b^2} + \frac{\omega C_{\text{ox}} R_{\text{ox}}^2}{1 + \omega^2 C_{\text{ox}}^2 R_{\text{ox}}^2} \right] \\ \left/ \left\{ \left[R_s + \frac{R_b}{1 + \omega^2 C_b^2 R_b^2} + \frac{R_{\text{ox}}}{1 + \omega^2 C_{\text{ox}}^2 R_{\text{ox}}^2} \right]^2 + \left[\frac{\omega C_b R_b^2}{1 + \omega^2 C_b^2 R_b^2} + \frac{\omega C_{\text{ox}} R_{\text{ox}}^2}{1 + \omega^2 C_{\text{ox}}^2 R_{\text{ox}}^2} \right]^2 \right\}.$$
(5)

При таких условиях вольт-фарадные характеристики нельзя использовать для стандартного определения концентрации нескомпенсированных акцепторов и величины встроенного потенциала из наклона линейной зависимости $C^{-2}(V)$ и экстраполяцией последней к точке пересечения с осью напряжений соответственно [15].

Прямое смещение, приложенное к структурам $In/TiO_2/p$ -CdTe, приводит к уменьшению изгиба зон диоксида титана и теллурида кадмия, происходит шунтирование слоя TiO_2 туннельно-рекомбинационными процессами при участии поверхностных состояний, и через исследуемые МОП диоды начинает протекать прямой ток. При дальнейшем увеличении прямого смещения все дополнительное приложенное напряжение падает только на области пространственного заряда и последовательном сопротивлении.

В этом случае происходит существенное изменение емкости МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe, что объясняется резким уменьшением сопротивления высокоомного слоя TiO₂. При таких условиях исследуемые структуры можно рассматривать в рамках упрощенной эквивалентной схемы (рис. 6, *b*). Учитывая условие $R_s \ll R_b$, измеренную емкость МОП структур In/TiO₂/*p*-CdTe при прямом смещении можно выразить следующей формулой [20,21]:

$$C = \frac{C_b}{1 + \omega^2 R_b^2 C_b^2}.$$
(6)

Влияние последовательного сопротивления R_s МОП диодов на их ВФХ проявляется через параллельное смещение линейных зависимостей в области прямых напряжений при увеличении частоты возбуждающего сигнала (рис. 5, область II, кривые *1* и *2*) [21].

Также следует рассмотреть зависимость $C^{-2}(V)$ при высокой частоте переменного сигнала, $\omega = 1$ МГц. Характерной особенностью этой зависимости является одинаковый наклон при обратных и прямых смещениях (рис. 5, кривая 3). Такая высокочастотная ВФХ исследуемых МОП диодов свидетельствует о том, что для характеристического времени τ рассмотренных туннельнорекомбинационних процессов, которые шунтируют слой высокоомного TiO₂ при прямом смещении, выполняется следующее неравенство $\tau < 1/\omega$. При частоте 1 МГц туннельно-рекомбинационные процессы не успевают за высокочастотным переменным сигналом, что делает невозможными шунтирование слоя диэлектрика и изменение характера ВФХ, которые наблюдаются при низкочастотных сигналах (рис. 5, кривые *1* и *2*). Поэтому при высокой частоте переменного сигнала измеренная емкость исследуемых МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe описывается выражением (5) как при обратных, так и при прямых смещениях.

4. Заключение

Анализ исследованных вольт-амперных характеристик МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe показал существенное увеличение высоты потенциального барьера в сравнении с электрическим переходом In/p-CdTe. МОП диоды In/TiO₂/*p*-CdTe, изготовленные путем последовательного напыления тонких пленок TiO2 и In на сколотую поверхность монокристаллической подложки теллурида кадмия с дырочной проводимостью, обладают выпрямляющими свойствами: коэффициент выпрямления $K = 6 \cdot 10^3$ при внешнем смещении 2 В, величина встроенного потенциала $\varphi_0 = 1.27 \,\mathrm{B}$ при температуре 295 К. Такие свойства дают возможность использовать исследуемую МОП структуру для изготовления высококачественных приборов электроники, эффективно работающих при повышенных температурах и, следовательно, при высоких нагрузках.

Установлено, что в качестве доминирующего механизма токопереноса через исследуемый МОП диод выступают туннельно-рекомбинационные процессы при участии поверхностных состояний на границе раздела TiO₂/CdTe при прямом и обратном смещениях.

Вольт-фарадные характеристики МОП диода In/TiO₂/ *p*-CdTe, исследованные при разных частотах переменного сигнала, свидетельствуют о наличии высокоомного слоя TiO₂, сопротивление которого значительно уменьшается при небольших прямых смещениях и практически не зависит от величины обратного напряжения. Это обстоятельство является основной причиной высокого коэффициента выпрямления исследованного МОП диода.

Следует отметить необходимость дальнейшей оптимизации технологических режимов изготовления МОП диодов In/TiO₂/*p*-CdTe с целью уменьшения туннельнорекомбинационного тока, шунтирующего слой высокоомного TiO₂ при прямом смещении, а также повышения однородности этого слоя, что позволит еще больше увеличить коэффициент выпрямления.

Список литературы

- T.M. Razikov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadyaya. Sol. Energy, 85, 1580 (2011).
- [2] Л.А. Косяченко. ФТП, 40, 730 (2006).

- [3] A. Romeo, G.S. Khrypunov, F. Kurdesau, M. Arnold, D.L. Batzner, H. Zogg, A.N. Tiwari. Sol. Energy Mater. Solar Cells, 90, 3407 (2006).
- [4] B. Fraboni, A. Cavallini, W. Dusi. Nucl. Sci. (IEEE), 51, 1209 (2004).
- [5] N. Abeeb, I.V. Kretsu, D.A. Sherban, A.V. Simashkevich, K.D. Suskevich. Sol. Energy Mater., 15, 9 (1987).
- [6] A.M. Mancini, P. Pierini, A. Valentini, L. Vasanelli. Thin Solid Films, 124, 85 (1985).
- [7] G. Wary, T. Kachary, A. Rahman. Int. J. Thermophysics, 27, 332 (2006).
- [8] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaime, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet, D. Bellet. Appl. Phys. Lett., 98, 111 906 (2011).
- [9] S. Tiefenbacher, S. Petternkofer, W. Jaegermann. J. Appl. Phys., 91, 1984 (2002).
- [10] K. Ernst, A. Belaidi, R. Konenkamp. Semicond. Sci. Technol., 18, 475 (2003).
- [11] A. Belaidi, R. Bayon, L. Dloczik, K. Ernst, M.C. Lux-Steiner, R. Konenkamp. Thin Solid Films, 421, 488 (2003).
- [12] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk. Semicond. Sci. Technol., 26, 125 006 (2011).
- [13] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk. Semicond. Sci. Technol., 27, 055 008 (2012).
- [14] J.P. Ponpon. Solid-State Electon., 28, 689 (1985).
- [15] S.M. Sze, K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices* (New Jersey, Wiley, 2007).
- [16] A.R. Riben, D.L. Feucht. Solid-State Electron., 9, 1055 (1966).
- [17] A.R. Riben, D.L. Feucht. Int. J. Electron., 20, 583 (1966).
- [18] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. ФТП, 34, 1316 (2000).
- [19] А.А. Лебедев, А.А. Лебедев, Д.В. Давыдов. ФТП, 34, 113 (2000).
- [20] Ю.А. Гольдберг, О.В. Иванова, Т.В. Львова, Б.В. Царенков. ФТП, 17, 1068 (1983).
- [21] Ю.А. Гольдберг, О.В. Иванова, Т.В. Львова, Б.В. Царенков. ФТП, **18**, 1472 (1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrical properties of MOS diodes In/TiO₂/*p*-CdTe

V.V. Brus^{+*}, *M.I. llashchuk*⁺, *I.G. Orletsky*⁺, *P.D. Maryanchuk*⁺, *K.S. Ulyanytskiy*⁺

⁺ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
 58012 Chernivtsi, Ukraine
 ^{*} Ukraine

* Helmholtz-Zentrum Berlin f
ür Materialien und Energie, D-12489 Berlin, Germany

Abstract For the first time MOS diodes $In/TiO_2/p$ -CdTe were fabricated by means of the cheap spray-pyrolysis method and had the rectification coefficient $K = 6 \cdot 10^3$ at the external bias 2 V. The dominating current transport mechanism through the MOS structures under investigation at forward and reverse biases was established to be the tunnel–recombination processes via energy levels with the depth 0.25 eV. The features of the capacitance–voltage characteristics of the MOS diodes $In/TiO_2/p$ -CdTe provide evidence of the abrupt decrease of the resistance of the TiO₂ layer at forward bias that result from the ratio of the energy parameters of the components of the MOS structure under investigation.