

## Электрические свойства и энергетические параметры гетеропереходов $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

© И.Г. Орлецкий, М.И. Илащук, М.Н. Солован, П.Д. Марьянчук,  
О.А. Парфенюк, Э.В. Майструк, С.В. Ничий

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

E-mail: i.orletskyi@chnu.edu.ua

(Получена 24 октября 2017 г. Принята к печати 1 ноября 2017 г.)

Исследованы условия изготовления гетеропереходов  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  методом спрей-пиролиза тонких пленок пирита на кристаллические подложки  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . На основе комплексного анализа вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик установлено ограничение обратного тока областью пространственного заряда при малых обратных смещениях и проанализированы механизмы токообразования с участием энергетических уровней в области гетероперехода. Предложена модель энергетического профиля гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , которая хорошо коррелирует с экспериментально определенными параметрами и динамикой их изменения с температурой.

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46153.8754

### 1. Введение

Пирит ( $\text{FeS}_2$ ) привлекает внимание на протяжении всего периода развития тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей вследствие близкой к оптимальным значениям энергии запрещенной зоны  $\sim 0.95$  эВ и высокому коэффициенту оптического поглощения  $> 10^5 \text{ см}^{-1}$  (при энергии фотонов  $h\nu > 1.4$  эВ) [1]. Важными факторами применения дисульфида железа для солнечных элементов являются его экологичность, широкое распространение в природе и высокая устойчивость к воздействию агрессивных сред. Несмотря на усилия по созданию эффективных фотопреобразователей с использованием  $\text{FeS}_2$ , лучшим достижением считается значение коэффициента полезного действия  $\eta = 2.8\%$  для фотоэлектродимических ячеек с электродом пирита [2]. В последнее время широко исследуются фоточувствительные структуры на основе  $\text{FeS}_2$  и проводящих полимеров, однако им свойственны низкие значения фототока [3] и эффективность не превышает 3% [4]. Используя пирит в качестве одного из электродов сенсibilизированных красителем солнечных элементов, получают  $\eta = 7.97\%$  [5]. В большинстве случаев при исследовании электрических свойств наблюдают  $p$ -тип проводимости пирита. С использованием пленок  $p\text{-FeS}_2$  изготавливают выпрямляющие ток гетероструктуры  $\text{ZnO}/p\text{-FeS}_2$  [6] и создают омические контакты к  $p\text{-CdTe}$  в структурах  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}/p\text{-FeS}_2/\text{Au}$  [7]. При участии хлора в процессах выращивания пленок, который компенсирует дырочный тип проводимости, получают  $n\text{-FeS}_2$  [8]. Используя  $n\text{-FeS}_2$ , изготавливают диоды Шоттки  $n\text{-FeS}_2/M$  ( $M = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Nb}$ ) [9] и  $p\text{-}i\text{-}n$ -диоды  $\text{ZnO}/\text{FeS}_2/\text{CuI}$  [10].

Для получения тонких пленок  $\text{FeS}_2$  низкой себестоимости, с учетом широкого распространения элементов железа и серы, целесообразно использовать несложную технологию изготовления, к которой относится метод спрей-пиролиза. С помощью спрей-пиролиза успеш-

но выращиваются пленки сульфидов бинарных [11,12], тройных [13], четверных [14] полупроводниковых соединений и твердых растворов [15]. Использование теллурида кадмия в качестве подложек для нанесения пленок  $\text{FeS}_2$  обусловлено высокой способностью  $\text{CdTe}$  формировать выпрямляющие гетеропереходы с сульфидами (например  $\text{CdS}$ ). Твердым растворам  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  (с небольшим значением  $x$ ), в сравнении с  $\text{CdTe}$ , свойственны более высокие механическая прочность и структурное совершенство [16,17], вследствие чего их использование повышает шансы получения качественных гетеропереходов. В настоящей работе представлены результаты исследования электрических свойств гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , изготовленного методом спрей-пиролиза тонких пленок пирита на монокристаллических подложках твердого раствора  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

### 2. Экспериментальная часть

Для изготовления структур использовали выращенные вертикальным методом Бриджмена при малых давлениях паров кадмия кристаллы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$   $p$ -типа проводимости. При температуре 295 К они владели электропроводностью  $\sigma = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , концентрацией носителей заряда  $p = 2.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , подвижностью дырок  $\mu_H = 54.0 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Определенная по температурным зависимостям  $\sigma = f(10^3/T)$  глубина расположения определяющего проводимость материала энергетического уровня в запрещенной зоне составляла 0.05 эВ относительно потолка валентной зоны. Уровень соответствует однократно заряженной вакансии кадмия  $V_{\text{Cd}}$  или примесному комплексу с ее участием.

Структуры  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  формировались нанесением пленок  $\text{FeS}_2$  толщиной  $\sim 0.3\text{--}0.5$  мкм на свежесколотую поверхность пластин  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  методом низкотемпературного ( $T_S = 280^\circ\text{C}$ ) спрей-пиролиза

0.1 М водных растворов солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . Низкая температура пиролиза  $T_S = 280^\circ\text{C}$  выбрана с учетом того, что кристаллам  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$   $p$ -типа проводимости с малым значением  $x$  свойственно существенное изменение электрических параметров даже при достаточно низких температурах ( $T > 350\text{ K}$ ) [18]. При этом наблюдается увеличение сопротивления материала, что неудовлетворительно влияет на электрические характеристики приборов (увеличивается последовательное сопротивление). Минимальная температура получения методом спрей-пиролиза качественных пленок  $\text{FeS}_2$  составляет  $\sim 250\text{--}300^\circ\text{C}$  [11,19]. При этом образуются пленки пирита  $n$ -типа с удельной электропроводностью  $\sigma = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T = 295\text{ K}$ . Концентрация носителей заряда в пленках  $n\text{-FeS}_2$  с учетом холловской подвижности  $\mu_H = 0.34 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [20] равна  $n = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Получение омических контактов к низкоомным кристаллам  $p$ -типа  $\text{CdTe}$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  с малым значением  $x$  сопряжено с определенными трудностями [21]. В исследуемых гетеропереходах контакт к  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  формировался предварительным облучением поверхности подложек рубиновым лазером с длиной волны  $\lambda = 0.694 \text{ мкм}$  (энергия фотонов  $h\nu = 1.79 \text{ эВ}$  с коэффициентом поглощения в подложке  $\alpha = 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ). Проглощение лазерного излучения поверхностью  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  инициирует ее рекристаллизацию, которая сопровождается испарением компонентов полупроводника. Из-за большого парциального давления паров  $\text{Cd}$  по сравнению с парами  $\text{Te}$  поверхность обогащается вакансиями кадмия  $V_{\text{Cd}}$ , являющимися акцепторными дефектами. Созданная таким образом высокая концентрация акцепторных центров в приповерхностной области позволяет сформировать омический контакт путем осаждения металлических слоев золота и меди из хлорного и сульфатного водных растворов соответственно.

Контакты к пленкам  $n\text{-FeS}_2$  формировались магнетронным напылением молибдена в универсальной вакуумной установке Leybold-Heraeus L560 [11].

### 3. Результаты и обсуждение

Энергетическая диаграмма исследованных анизотипных гетеропереходов  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , в предположении отсутствия электрически активных энергетических состояний на границе раздела полупроводников (модель Андерсона) [22], представлена на рис. 1. При ее построении использовали приведенные в литературных источниках значения сродства к электрону  $\chi(\text{FeS}_2) = 4.67 \text{ эВ}$  [23] и  $\chi(\text{CdZnTe}) = 4.28 \text{ эВ}$  [21], а также ширины запрещенных зон  $E_g(\text{CdZnTe}) = 1.53 \text{ эВ}$  [24] и  $E_g(\text{FeS}_2) = 1.25 \text{ эВ}$  [11,19]. Несмотря на существенную зависимость ширины запрещенной зоны пленок  $\text{FeS}_2$  от температуры пиролиза  $T_S$  [11], использованное значение  $E_g = 1.25 \text{ эВ}$  в наибольшей степени со-

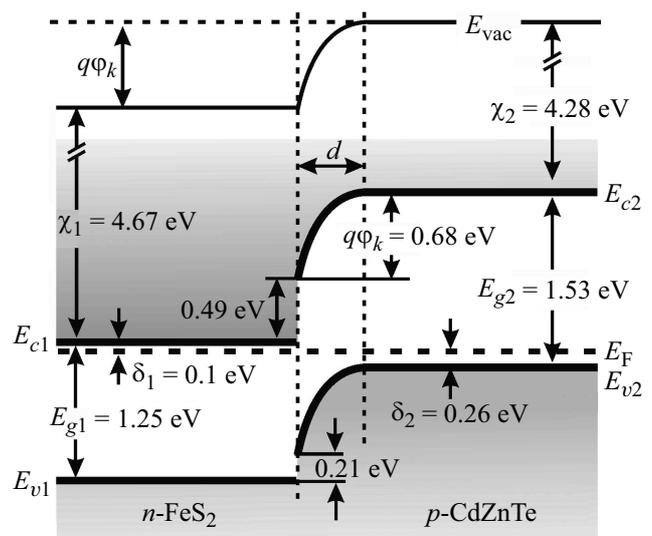


Рис. 1. Энергетическая диаграмма гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  при отсутствии энергетических состояний на границе раздела.

ответствует условиям формирования гетеропереходов  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $T_S = 280^\circ\text{C}$ ).

Расположение уровня Ферми в запрещенных зонах относительно дна зоны проводимости  $n\text{-FeS}_2$  ( $\delta_1 = 0.1 \text{ эВ}$ ) и потолка валентной зоны  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $\delta_2 = 0.26 \text{ эВ}$ ) определялось из выражений для концентрации равновесных носителей заряда невырожденных полупроводников [25]:

$$E_C - E_F = \delta_1 = kT \cdot \ln \left( 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{n} \right), \quad (1)$$

$$E_F - E_V = \delta_2 = kT \cdot \ln \left( 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{p} \right), \quad (2)$$

где  $m_n$ ,  $m_p$  — эффективные массы электронов в  $\text{FeS}_2$  и дырок в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  соответственно,  $E_F$  — положение уровня Ферми в запрещенной зоне.

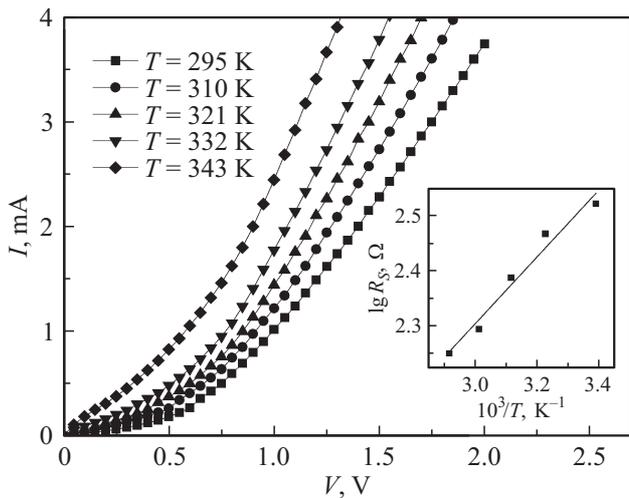
Следует отметить, что рассчитанное согласно (3) положение уровня Ферми в запрещенной зоне пирита  $\delta_1 = 0.1 \text{ эВ}$  близко к расположению энергетического уровня хлора в узлах серы  $\text{Cl}_S$  ( $E_C - 0.08 \text{ эВ}$ ) [20].

Распределение встроенного электрического потенциала в области гетероперехода определялось путем расчета толщины обедненных областей в  $\text{FeS}_2$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  с использованием выражений [22]:

$$d_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 N_A \epsilon_n \epsilon_p \Phi_k}{q N_D (\epsilon_n N_D + \epsilon_p N_A)}}, \quad (3)$$

$$d_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 N_D \epsilon_n \epsilon_p \Phi_k}{q N_A (\epsilon_n N_D + \epsilon_p N_A)}}, \quad (4)$$

где  $q$  — заряд электрона,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная ( $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ ),  $\epsilon_n$  и  $N_D$  — относительная



**Рис. 2.** Прямые ветви ВАХ гетероструктур  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  и температурная зависимость последовательного сопротивления (см. вставку).

диэлектрическая проницаемость и концентрация доноров в  $\text{FeS}_2$ ,  $\epsilon_p$  и  $N_A$  — диэлектрическая проницаемость и концентрация акцепторов в  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ,  $q\phi_k$  — высота потенциального барьера. Рассчитанные значения  $d_n$  и  $d_p$  составляют  $3.6 \cdot 10^{-8}$  и  $1.8 \cdot 10^{-6}$  м соответственно. Наблюдаемое соотношение  $d_p \gg d_n$  соответствует сосредоточению области пространственного заряда гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  в полупроводнике  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

Вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики (ВАХ и ВФХ) гетеропереходов  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  исследовались в температурном интервале 295–355 К и широком частотном диапазоне 30–80 кГц соответственно.

ВАХ гетеропереходов  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  в прямом смещении при различных температурах показаны на рис. 2. Основная составляющая последовательного сопротивления структуры  $R_S$  (определенного по наклону прямолинейных участков ВАХ) обусловлена сопротивлением базовой области  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . Рассчитанная из температурной зависимости  $\lg R_S = f(10^3/T)$  (см. вставку на рис. 2) глубина расположения энергетического уровня, соответствующего энергии активации проводимости, составляла  $E_a \sim 0.12$  эВ. Это значение существенно превышает  $E_a$  для исходного материала  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $E_a \sim 0.05$  эВ). Рассчитанная с учетом геометрических размеров подложки концентрация дырок в базовой области гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  составляла  $p = 5.0 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ , что на порядок ниже по сравнению с исходным материалом. Энергетическое положение определенного акцепторного уровня  $E_a = 0.12$  эВ соответствует энергии ионизации А-центра, который в нелегированном  $\text{CdTe}$  и твердых растворах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  относится к сложным дефектам с участием двукратно заряженной вакансии кадмия и фоновой при-

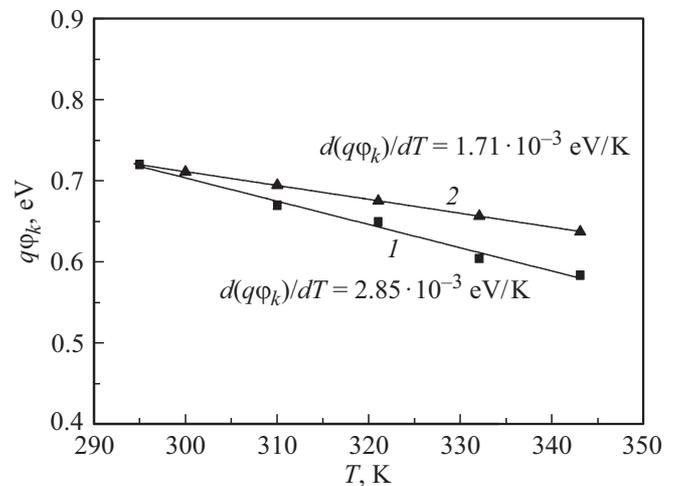
меси донорного типа  $(V_{\text{Cd}}^{-2}D^+)^-$  [26]. Изменение свойств базового материала  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  в процессе изготовления учитывалось при определении энергетических параметров для построения энергетической диаграммы гетероперехода.

Температурная зависимость высоты потенциального барьера  $q\phi_k = f(T)$ , обусловленного контактной разностью потенциалов  $\phi_k$  и определяемой экстраполяцией линейных участков прямой ВАХ к оси напряжений, на гетеропереходе  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  в интервале температур  $290 < T < 340$  К имеет линейный характер (рис. 3). Экспериментально наблюдаемое при комнатной температуре ( $T = 295$  К) значение  $q\phi_k = 0.72$  эВ совпадает со значением, рассчитанным на основе выражения, полученного из анализа энергетической диаграммы (рис. 1):

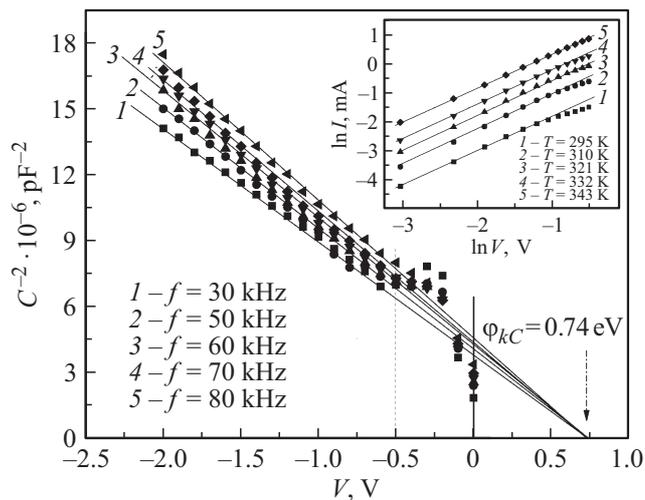
$$q\phi_k(T) = E_{g2}(T) - kT \cdot \ln \left( \frac{N_C N_V}{n \cdot p} \right) - \Delta E_C, \quad (5)$$

где слагаемое  $E_{g2}(T) = E_{g2}(0) - \beta T$  отображает линейное изменение ширины запрещенной зоны в интервале температур  $290 < T < 340$  К  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  ( $E_{g2}(0) = 1.63$  эВ,  $\beta = 4.01 \cdot 10^{-4}$  эВ/К). При расчетах согласно выражению (5) учитывались температурные зависимости концентрации носителей заряда и эффективной плотности состояний в разрешенных зонах  $N_C(T)$  и  $N_V(T)$  для  $\text{FeS}_2$  и  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  соответственно.

Рассчитанная согласно (5) скорость изменения высоты потенциального барьера  $q\phi_k$  с повышением температуры  $d(q\phi_k)/dT = -1.71 \cdot 10^{-3}$  эВ/К хорошо согласуется (в пределах одного порядка) с экспериментально установленным значением  $d(q\phi_k)/dT = -2.85 \cdot 10^{-3}$  эВ/К (рис. 3). Незначительное по сравнению с наблюдаемыми на анизотипных гетеропереходах [27–29] различие экспериментальных и расчетных значений  $d(q\phi_k)/dT$  при повышении температуры обусловлено энергетическими



**Рис. 3.** Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости высоты потенциального барьера  $q\phi_k$  на гетеропереходе  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  от температуры.



**Рис. 4.** ВФХ структуры  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , измеренные при различных частотах переменного сигнала  $f$ , и обратные ветви ВАХ (см. вставку) в области малых смещений при различных температурах.

состояниями на границе раздела полупроводников структуры  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

Плотность электрически активных зарядовых состояний  $N_{SS}$  на границе раздела полупроводников, в первом приближении, обратно пропорциональна квадрату расстояния между дислокациями несоответствия  $d$  ( $N_{SS} \approx d^{-2}$ ), которое определяется выражением

$$d = \frac{a(\text{CdZnTe}) \cdot a(\text{FeS}_2)}{a(\text{CdZnTe}) - a(\text{FeS}_2)}, \quad (6)$$

где  $a(\text{CdZnTe}) \approx a(\text{CdTe}) = 6.48 \text{ \AA}$  [26], а  $a(\text{FeS}_2) = 5.42 \text{ \AA}$  [23] — постоянные кристаллических решеток  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  и  $\text{FeS}_2$  соответственно. Рассчитанная плотность состояний  $N_{SS} = 9.0 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , что на один-два порядка меньше наблюдаемых значений  $N_{SS}$  для анизотипных гетеропереходов на основе  $\text{CdTe}$  [27,29].

На рис. 4 представлены ВФХ гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , измеренные при комнатной температуре и частотах переменного сигнала  $f = 30\text{--}80 \text{ кГц}$ . Прямолинейный характер ВФХ в координатах  $C^{-2} = f(V)$  при обратных смещениях  $V > 0.75 \text{ В}$  свидетельствует об однородном распределении нескомпенсированной акцепторной примеси в объеме базовой области  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . Линейность ВФХ позволяет классифицировать исследуемый гетеропереход как резкую поверхностно-барьерную структуру. Это позволяет анализировать ВАХ в рамках известных моделей токопереноса для резких анизотипных гетеропереходов.

На представленных ВФХ наблюдается незначительная зависимость угла наклона линейных участков графика  $C^{-2} = f(V)$  от частоты переменного сигнала в частотном диапазоне  $30\text{--}80 \text{ кГц}$ , что обусловлено присутствием электрически активных состояний на границе раздела

материалов гетероперехода [30]. Согласно модели, учитывающей наличие локализованного на поверхностных состояниях металлургической границы гетероперехода электрического заряда, взаимосвязь между встроенным потенциалом  $\phi_k$ , величина которого, согласно энергетической диаграмме исследуемой структуры (рис. 1), равна  $0.68 \text{ В}$ , и значением  $\phi_{kC} = 0.74 \text{ В}$ , получаемым экстраполяцией линейных участков к значению  $C^{-2} = 0$ , задается выражением

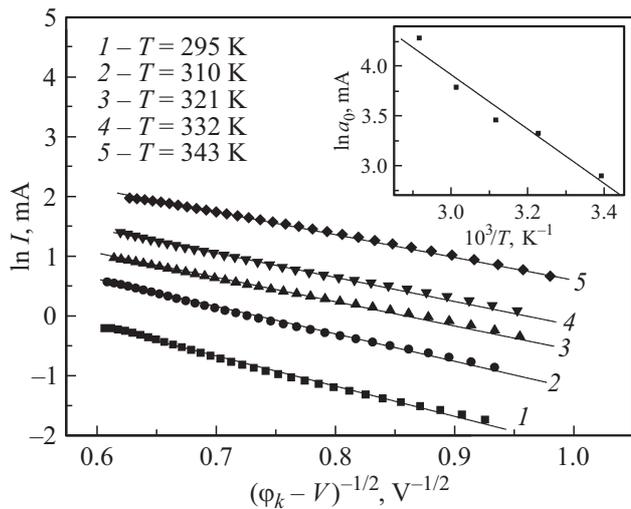
$$\phi_{kC} = \phi_k - \frac{Q_{SS}^2}{2q(\epsilon_p N_A + \epsilon_n N_D)}, \quad (7)$$

где  $Q_{SS} = qN_{SS}$  — электрический заряд на единице площади границы раздела гетероперехода,  $\epsilon_p = 10.6$  и  $N_A = 5.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  — диэлектрическая проницаемость и концентрация акцепторов в полупроводнике  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  соответственно,  $\epsilon_n = 18$  и  $N_D = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  — диэлектрическая проницаемость и концентрация доноров в полупроводнике  $n\text{-FeS}_2$  соответственно.

Сравнение  $\phi_k$  и  $\phi_{kC}$  указывает на незначительную разбежность их значений ( $\Delta\phi_k = 0.06 \text{ В}$ ), которая свидетельствует о небольшой плотности поверхностных состояний на границе раздела гетероперехода. Определенная по формуле (7) плотность состояний равна  $N_{SS} = 7.0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , что на порядок меньше оценки величины  $N_{SS}$ , рассчитанной согласно выражению (6). Подобное различие значений  $N_{SS}$  обусловлено пассивацией поверхности  $\text{FeS}_2$  атомами кислорода, которые заполняют вакансии серы  $V_S$  [31], так как процесс выращивания пленки пирита происходит при атмосферном давлении.

При нулевом смещении для структуры  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  экспериментально фиксируется завышенная величина емкости по сравнению со значениями, получаемыми пересечением оси абсцисс экстраполяционными линиями (рис. 4), а при увеличении обратного напряжения от  $0$  до  $0.5 \text{ В}$  наблюдается резкое уменьшение емкости  $C$ . Такая динамика изменения ВФХ обусловлена ограничением обратного тока областью пространственного заряда (ОПЗ) гетероперехода и, вследствие этого, увеличенным значением емкости при  $V = 0$ . При обратных смещениях  $V > 0.5 \text{ В}$  электрическое поле в ОПЗ становится достаточным для полного преодоления влияния пространственного заряда на формирование обратного тока и зависимости  $C^{-2} = f(V)$  приобретает линейный характер. Ограничение обратного тока пространственным зарядом в области обратных напряжений от  $0$  до  $0.5 \text{ В}$  подтверждается анализом обратных ВАХ гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

Анализ обратных ВАХ гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  указывал на наличие двух механизмов токопереноса сквозь энергетический барьер. В области малых обратных напряжений  $0 < V < 0.5 \text{ В}$  зависимость тока от напряжения имеет степенной характер  $I \sim V^n$ , где  $n = 1$  (см. вставку на рис. 4). Такая закономерность



**Рис. 5.** ВАХ гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  при обратном смещении в координатах  $\ln I_{\text{rev}}^t = f(\varphi_k - V)^{-1/2}$  при разных температурах  $T$  и температурная зависимость параметра  $a_0$  (см. вставку).

свойственна токам, ограниченным пространственным зарядом на гетеропереходе. Этот механизм токопереноса обычно имеет место при использовании в структурах полупроводников с низкой примесной концентрацией, из-за которой становится значительной ширина ОПЗ. В исследуемом гетеропереходе таковым является  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ . На носители заряда, формирующие обратный ток структуры  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  при  $-0.5 < V < 0$  В, оказывают существенное влияние ионизированные примеси ОПЗ со стороны  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

При больших ( $V > 0.5$  В) напряжениях обратного смещения гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  предполагалось формирование обратного тока за счет туннелирования носителей заряда сквозь энергетический барьер. В этом случае зависимость  $I(V)$  описывается выражением

$$I_{\text{rev}}^t = a_0 \exp\left(-\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_k - V}}\right), \quad (8)$$

где  $a_0$  — параметр, определяемый вероятностью заполнения энергетических уровней, принимающих участие в туннелировании,  $b_0$  — определяет скорость изменения тока по отношению к напряжению.

Согласно выражению (8), ВАХ в координатах  $\ln I_{\text{rev}}^t = f(\varphi_k - V)^{-1/2}$  представляет собой линейную зависимость, что и наблюдается в результатах эксперимента в области обратных напряжений  $V > 0.5$  В (рис. 5). Значение параметра  $a_0$  определялось экстраполяцией линейных участков зависимости  $\ln I_{\text{rev}}^t = f(\varphi_k - V)^{-1/2}$  к оси ординат. При туннелировании с энергетических уровней  $\text{FeS}_2$  параметр  $a_0$  не должен быть зависимым от температуры, поскольку пирит в исследуемой структуре является полупроводником с большой ( $n = 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацией носителей заряда,

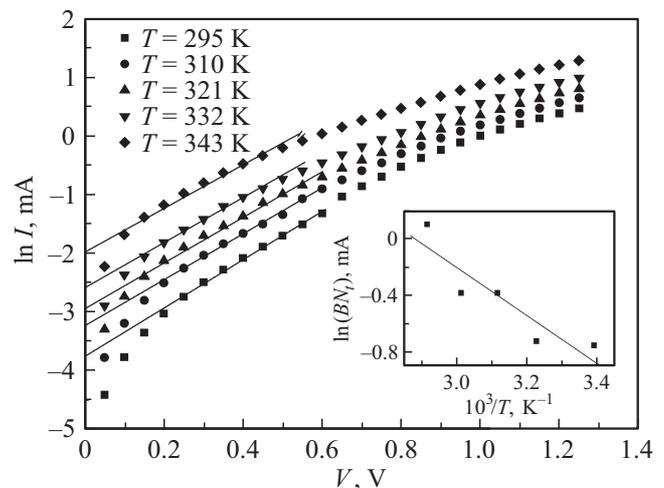
которая в использованном температурном интервале не изменяется. В исследуемых структурах наблюдается температурная зависимость параметра  $a_0$ , которая в координатном представлении  $\lg a_0 = f(10^3/T)$  аппроксимируется прямой линией (см. вставку на рис. 5). Это позволяет предположить, что туннелирование происходит с расположенных в запрещенной зоне  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  уровней, заполнение которых зависит от температуры. Определенная по прямолинейным участкам  $\lg a_0 = f(10^3/T)$  глубина энергетического уровня составляла 0.54 эВ, что соответствует в кристаллах теллурида кадмия сложным дефектам акцепторного типа с участием двукратно заряженной вакансии кадмия [26].

Для определения механизмов токопереноса при прямом смещении гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  использовалась ВАХ, построенная в полулогарифмическом масштабе  $\ln I = f(V)$  (рис. 6).

В области прямых напряжений  $3kT < qV < q\varphi_k$  ВАХ хорошо аппроксимируется прямыми линиями, свидетельствующими об экспоненциальной зависимости тока от напряжения. Определенные по углу наклона прямолинейных участков значения коэффициента неидеальности находятся в пределах  $A = 9.1\text{--}9.9$ . С учетом этих значений при низких напряжениях смещения, можно предположить проявление туннельно-рекомбинационного механизма токопереноса. В этом случае [30]

$$I(V) = BN_t \exp[-\alpha(\varphi_k - V)], \quad (9)$$

где  $B$  — постоянная,  $N_t$  — концентрация ловушек в запрещенной зоне,  $\alpha$  — величина, зависящая от эффективной массы электронов в запрещенной зоне, диэлектрической проницаемости, равновесной концентрации носителей заряда и формы барьера. Коэффициент  $\alpha$  определяется по наклону прямолинейных участков ВАХ.



**Рис. 6.** Прямые ветви ВАХ гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  в полулогарифмических координатах при различной температуре  $T$  и зависимость величины  $BN_t$  от температуры (см. вставку).

Значение  $BN_t$  определяется из выражения

$$BN_t = \exp[\ln I_0 + \alpha\varphi_k(T)], \quad (10)$$

где  $\ln I_0$  получают экстраполяцией прямолинейных участков ВАХ к пересечению координатной оси тока.

Заполнение электронных ловушек определяется функцией распределения Ферми–Дирака, и величина  $BN_t$  должна экспоненциально зависеть от температуры, что подтверждается экспериментально (см. вставку на рис. 6). Определенная по наклону зависимости  $\ln(BN_t) = f(10^3/T)$  глубина расположения энергетических уровней, участвующих в рекомбинационных процессах, составляет 0.35 эВ относительно максимальной высоты барьера для дырок. По анализу энергетической диаграммы структуры  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  (рис. 1) разрыв валентной зоны на гетеропереходе  $\Delta E_V = 0.21$  эВ меньше разрыва зоны проводимости  $\Delta E_C = 0.49$  эВ, вследствие чего основную роль в токообразовании при прямом смещении играют дырки. Туннельно-рекомбинационный механизм прямого тока в этом случае реализуется туннелированием дырок на энергетические состояния, соответствующие уровню  $E = E_{V1} + 0.35$  эВ на границе раздела полупроводников, который обусловлен собственными дефектами ( $V_{\text{Fe-S}}$ ) в  $\text{FeS}_2$  [23] и дальнейшей их рекомбинацией с электронами  $\text{FeS}_2$ . Изменение наклона зависимостей  $\ln I = f(V)$  при прямом смещении  $V > \varphi_k$  соответствует открытию перехода для прохождения тока.

#### 4. Заключение

Методом низкотемпературного ( $T_S = 280^\circ\text{C}$ ) спрей-пиролиза 0.1 М водных растворов солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  на поверхности кристаллов  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  изготовлены выпрямляющие ток анизотипные гетеропереходы  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  со встроенной контактной разностью потенциалов  $\varphi_k = 0.72$  В. Согласно анализу вольт-фарадных характеристик полученные структуры относятся к резким гетеропереходам со ступенчатым распределением примесей в переходной области и наличием электрически активных поверхностных состояний на границе раздела полупроводников. Оценка плотности состояний указывает на их пассивацию атомами кислорода, располагающимися в местах вакансий серы. В области прямых смещений для гетероперехода  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  основным механизмом токопереноса является туннелирование дырок сквозь барьер с последующей их рекомбинацией с участием глубоких энергетических уровней запрещенной зоны  $\text{FeS}_2$ . При обратных напряжениях  $0 < V < 0.5$  В обратный ток ограничен пространственным зарядом гетероперехода. При больших ( $V > 0.5$  В) обратных смещениях ток формируется туннелированием носителей заряда с уровней запрещенной зоны  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

#### Список литературы

- [1] B. Rezig, H. Dahman, M. Kenzari. *Renewable Energy*, **2** (2), 125 (1992).
- [2] A. Ennaoui, S. Fiechter, C. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Bükker, M. Bronold, C. Höpfner, H. Tributsch. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **29** (4), 289 (1993).
- [3] S. Middy, A. Layek, A. Dey, P. Ray. *J. Mater. Sci. Technol.*, **30** (8), 770 (2014).
- [4] L. Luo, W. Luan, B. Yuan, C. Zhang, L. Jin. *Energy Procedia*, **75**, 2181 (2015).
- [5] S. Shukla, N.H. Loc, P.P. Boix, T.M. Koh, R.R. Prabhakar, H.K. Mulmudi, J. Zhang, S. Chen, C.F. Ng, C.H.A. Huan, N. Mathews, T. Sritharan, Q. Xiong. *ACS Nano*, **8**, 10597 (2014).
- [6] S. Kawai, R. Yamazaki, S. Sobue, E. Okuno, M. Ichimura. *APL Materials*, **2**, 32110 (2014).
- [7] K.P. Bhandari, P. Koirala, N.R. Paudel, R.R. Khanal, A.B. Phillips, Y. Yan, R.W. Collins, M.J. Heben, R.J. Ellingson. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **140**, 108 (2015).
- [8] N. Berry, M. Cheng, C.L. Perkins, M. Limpinsel, J.C. Hemminger, M. Law. *Adv. Energy Mater.*, **2**, 1124 (2012).
- [9] K. Bükker, N. Alonso-Vante, H. Tributsch. *J. Appl. Phys.*, **72**, 5721 (1992).
- [10] Z. Yang, M. Wang, S. Shukla, Y. Zhu, J. Deng, H. Ge, X. Wang, Q. Xiong. *Sci. Rept.*, **5**, 11377 (2015).
- [11] И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, Э.В. Майструк, М.Н. Солован, В.В. Брус. *ФТТ*, **58** (1), 39 (2016).
- [12] И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, Э.В. Майструк, М.Н. Солован, Д.П. Козьярский, В.В. Брус. *Неорг. матер.*, **52** (8), 914 (2016).
- [13] V.V. Brus, I.S. Babichuk, I.G. Orletskyi, P.D. Maryanchuk, V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan, I.B. Yanchuk, M.M. Solovan, I.V. Babichuk. *Appl. Optics*, **55**, B158 (2016).
- [14] И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, М.Н. Солован, В.В. Брус, Э.В. Майструк, Д.П. Козьярский, С.Л. Абашин. *ФТТ*, **58** (5), 1024 (2016).
- [15] И.Г. Орлецкий, П.Д. Марьянчук, М.Н. Солован, Э.В. Майструк, Д.П. Козьярский. *Письма ЖТФ*, **42** (6), 27 (2016).
- [16] J.J. Kennedy, P.M. Amirtharaj, P.R. Boyd, S.B. Qadri, R.C. Dobbyn, G.G. Long. *J. Cryst. Growth*, **86** (1–4), 93 (1988).
- [17] K. Guergouri, R. Triboulet, A. Tromson-Carli, Y. Marfaing. *J. Cryst. Growth*, **86**, 61 (1988).
- [18] A.V. Savitsky, M.I. Ilashchuk, O.A. Parfenyuk, K.S. Ulyanytsky, V.R. Burachek, R. Ciach, Z. Swiatek, Z. Kuznicki. *Thin Sol. Films*, **361–362**, 203 (2000).
- [19] C.-T. Kao, J.-B. Shi, H.-W. Lee, F.-C. Cheng, H.-H. Liu, M.-W. Lee, C.-C. Chan, C.-W. Huang, H.-S. Lin, P.-F. Wu, C.-Y. Chen, M.-C. Kao, S.-L. Young, C.-L. Lin. *J. Therm. Spray Technol.*, **25** (3), 580 (2016).
- [20] M. Morsli, A. Bonnet, L. Cattin, A. Conan, S. Fiechter. *J. Phys. I France*, **5**, 699 (1995).
- [21] J.P. Ponpon. *Solid-State Electron.*, **28** (7) 689 (1985).
- [22] Б. Шарма, Р. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979) гл. 1, с. 14.
- [23] Y. Xu, M. Schoonen. *Am. Mineral.*, **85**, 543 (2000).
- [24] D.J. Olego, J.P. Faurie, S. Sivananthan, P.M. Raccah. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 1172 (1985).
- [25] В.М. Андреев, В.А. Грилихес, В.Д. Румянцев. *Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения* (Л., Наука, 1989) гл. 1, с. 19.

- [26] О.А. Матвеев, А.И. Терентьев. ФТП, **34** (11), 1316 (2000).
- [27] В.В. Брус, М.И. Илащук, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий, Б.Н. Грищук. ФТП, **45** (8), 1109 (2011).
- [28] В.В. Брус, И.Г. Орлецкий, М.И. Илащук, П.Д. Марьянчук. ФТП, **48**, 1075 (2014).
- [29] Г.П. Пархоменко, М.Н. Солован, А.И. Мостовой, К.С. Ульяницкий, П.Д. Марьянчук. ФТП, **51** (3), 358 (2017).
- [30] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975) гл. 2, с. 61.
- [31] J. Hu, Y. Zhang, M. Law, R. Wu. Phys. Rev. B, **85**, 085203 (2012).

Редактор Г.А. Оганесян

### Electrical properties and energy parameters of $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ heterojunctions

*I.G. Orletskyi, M.I. Ilashchuk, M.N. Solovan,  
P.D. Maryanchuk, O.A. Parfenyuk,  
E.V. Maistruk, S.V. Nichyi*

Yuri Fedkovych Chernivtsi National University,  
58012 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** The conditions for the fabrication of  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  heterojunctions by spray pyrolysis of pyrite thin films on  $p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  crystalline substrates were studied. Based on the complex analysis of current-voltage and capacity-voltage characteristics, the limitation of the reverse current by the space-charge region at small reverse bias is established and the mechanisms of the current transport via energy levels at the heterojunction were analyzed. The energy diagram of the  $n\text{-FeS}_2/p\text{-Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  heterojunction is proposed, which correlates well with the experimentally determined parameters and the dynamics of their variation with temperature.