

УДК: 620.179.16

О.В. Новосад, С.А. Федосов, В.В. Божко*Волинський національний університет імені Лесі Українки***ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНЕВО-БАР'ЄРНИХ СТРУКТУР
In/CuInS₂-ZnIn₂S₄**

Досліджено вольт-амперні характеристики двошарових структур In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ на нових монокристалічних твердих розчинах CuInS₂-ZnIn₂S₄ з вмістом 4, 8, 12 мол.%, ZnIn₂S₄, в яких індій є напівпрозорою плівкою. Показано, що поверхнево структури In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ мають випрямні властивості, коефіцієнт випрямлення для кращих діодних структур становить 100. На основі відомих фізичних закономірностей з'ясовані механізми проходження струму через енергетичний бар'єр In/CuInS₂-ZnIn₂S₄.

Ключові слова: монокристали, поверхнево-бар'єрні структури, вольт-амперні характеристики

А.В. Новосад, С.А. Федосов, В.В. Божко**ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР
In/CuInS₂-ZnIn₂S₄**

Исследованы вольтамперные характеристики двухслойных структур In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ на новых монокристаллических твердых растворах CuInS₂-ZnIn₂S₄ с содержанием 4, 8, 12 мол.% ZnIn₂S₄, в которых индий является полупрозрачной пленкой. Показано, что поверхностно структуры In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ имеют выпрямительные свойства, коэффициент выпрямления для лучших диодных структур составил 100. На основе известных физических закономерностей выяснены механизмы прохождения тока через энергетический барьер In/CuInS₂-ZnIn₂S₄.

Ключевые слова: монокристаллы, поверхностно-барьерные структуры, вольтамперные характеристики

O. Novosad, S. Fedosov, V. Bozhko**CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS OF SURFACE-BARRIER In/CuInS₂-ZnIn₂S₄
STRUCTURES**

The current-voltage characteristics of two-layer In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ structures on new single-crystal solid solutions CuInS₂-ZnIn₂S₄ with a content of 4, 8, 12 mol.%, ZnIn₂S₄, in which indium is a translucent film, were studied. It is shown that the surface In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ structures have rectifying properties, the rectification coefficient for the best diode structures was 100. Based on the known physical laws, the mechanisms of current flow through the energy barrier In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ were elucidated.

Keywords: single crystals, surface-barrier structures, current-voltage characteristics

Постановка проблеми. Важливе місце серед багатокомпонентних напівпровідників займають халькогенідні сполуки типу A^{IV}B^{III}C^{VI} з алмазоподібною кристалічною структурою, які є структурними аналогами сполук групи B^{III}C^{VI}. Особлива увага приділяється монокристалам CuInC^{VI}₂ (C^{VI} – S, Se, Te) та твердим розчинам на їх основі, оскільки вони використовуються в оптоелектроніці як поглинаючий шар при формуванні високоефективних енергетичних бар'єрів, що лежать в основі роботи сонячних елементів та інших фотоелектричних перетворювачів. Одночасно з пошуком нових матеріалів розвиток напівпровідникової геліоенергетики залежить від можливості створення на основі цих матеріалів високоефективних енергетичних бар'єрів типу метал-напівпровідник, напівпровідник-напівпровідник та ін.

Багаточисельні експериментальні результати показали, що фізичні властивості монокристалів CuInSe₂, CuInS₂, CuInTe₂ та твердих розчинів на їх основі визначаються саме точковими дефектами кристалічної решітки.

Перспективними матеріалами для таких досліджень є нові сполуки Cu_{1-x}Zn_xInS₂, які утворювались шляхом гетеровалентного заміщення атомів Cu атомами Zn у їх кристалографічних позиціях 4a. На один атом цинку (2-х валентний) при заміщенні припадає два атоми міді (в одновалентному стані) з утворенням тетраедричних пустот (2Cu ↔ Zn + □), кількість яких пропорційна кількості атомів Zn в утвореній структурі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У роботі [1] досліджувалися властивості поверхні CuInS₂ n-типу провідності та вплив на ці властивості тонких органічних шарів. З метою пошуку органічних шарів, перспективних для створення енергетичних бар'єрів з плівками CuInS₂, розглядався вплив суміші поліетилендіоксиніюфена та полістиролпарасірчаної кислоти, фталоціаніну свинцю (PbPc), CuI та ін. Отримані структури виявились фоточутливими в інтервалі енергій квантів світла 1,5-3 eV.

Завдяки високій фоточутливості останнім часом активно почали вивчатись поверхнево-бар'єрні структури на потрійних напівпровідниках ZnIn_2S_4 , які виконують роль другої компоненти досліджуваних нами твердих розчинів. Авторами роботи [2] досліджувались структури на монокристаліях ZnIn_2S_4 , отримані шляхом напилення напівпрозорих шарів індію на сколоті дзеркальні поверхні монокристалів. Фоточутливість структур завжди була більшою при освітленні зі сторони бар'єрного контакту. У [2] показано, що монокристали ZnIn_2S_4 можуть використовуватись при розробці фоточутливих структур в спектральному діапазоні 1-3,5 еВ.

Гетероструктури $n\text{-GaP}/p\text{-CuInS}_2$, досліджувані в [3], проявляли випрямні властивості. При кімнатній температурі і напрузі 2 В коефіцієнт випрямлення становив $4 \cdot 10^4$. Також у досліджуваних структурах виявлено фотовольтаїчні властивості. У [3] зроблені висновки про можливість підвищення ефективності гетеропереходів $n\text{-GaP}/p\text{-CuInS}_2$ методом використання різних технологій їх отримання. У [4] досліджувались поверхнево-бар'єрні структури, отримані напиленням непрозорої плівки Іп на монокристалічні сколи $\text{Cu}_{0,92}\text{Zn}_{0,08}\text{InS}_2$.

Постановка завдань. В роботі поставлено мету – дослідити вольт-амперні характеристики структур $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, фізично інтерпретувати отримані результати, встановити механізми проходження струму через поверхнево-бар'єрні структури $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, проаналізувати залежності отриманих результатів від складу монокристалів.

Методика та техніка експерименту. У роботі досліджувались діодні структури, підложкою в яких були монокристалічні тверді розчини $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$. Тверді розчини $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ відповідали компонентному складу з 4, 8, 12 і 16 мол.% ZnIn_2S_4 . Для вирощування кристалів твердого розчину на основі CuInS_2 було вибрано горизонтальний варіант методу Бріджмена-Стокбаргера. Більш детально методика вирощування монокристалів та синтез матеріалів описані в [5]. Слід відмітити, що тверді розчини $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 16 мол.% ZnIn_2S_4 виявились двофазними сполуками [5-7].

Для одержання діодних структур використовувались тонкі сколи у вигляді дзеркальної площини із злитків, отриманих при вирощуванні. Відомо [8], що сполука CuInS_2 розколюється по кристалографічній площині (122), тому вважалось, що робочою площиною діодних структур є саме ця кристалографічна площина. Товщина сколів змінювалась в межах від 0,05 мм до 0,2 мм. Площа плоскопаралельних сколів, які використовувались для досліджень, становила $\approx 3 \times 3 \text{ мм}^2$. Із монокристалів кожного компонентного складу для досліджень використовувалось 3-4 монокристалічні сколи. Напівпрозорі індієві плівки наносились термічним вакуумним напиленням у ВУП-5 при тиску 10^{-7} мм. рт. ст. та $T \approx 300 \text{ К}$.

Для дослідження електричних властивостей на діодні структури $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ наносились електричні контакти зі струмопровідного лаку. Розміщення контактів показано на рис. 1. Попередні дослідження електричних властивостей на монокристалах $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ показали, що такі контакти є омичними і нейтральними до освітлення.

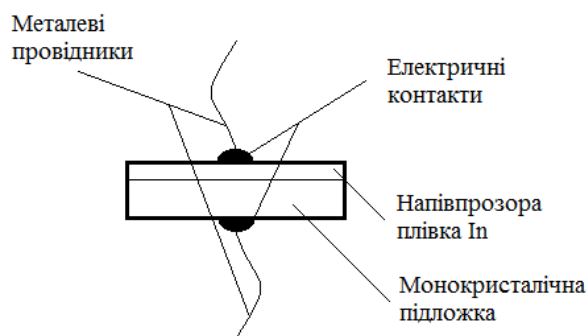


Рис. 1. Схематичне зображення поверхнево-бар'єрних структур $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ та нанесених на них електричних контактів

Дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) проводили при кімнатній температурі ($T \approx 300 \text{ К}$). Згідно з [9], при кімнатній температурі монокристали $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ є фоточутливими напівпровідниками, тому, з метою запобігання впливу фотозбудження носіїв заряду, досліджувались темнові ВАХ. Для досліджень електричних властивостей використовували

стандартні добре апробовані установки та методики. Прямому ввімкненню поверхнево-бар'єрної структури відповідав додатній потенціал напруги на монокристалічній підложці.

Виклад основного матеріалу. Результати експериментальних досліджень ВАХ діодних структур $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ представлені на рис. 2. Із даних видно, що при деякій напрузі $U > U_0$, прямі вітки ВАХ є прямими лініями, тобто їх можна описати лінійним рівнянням:

$$I = \frac{U - U_0}{R_0},$$

де U_0 – напруга відсікання, R_0 – залишковий опір.

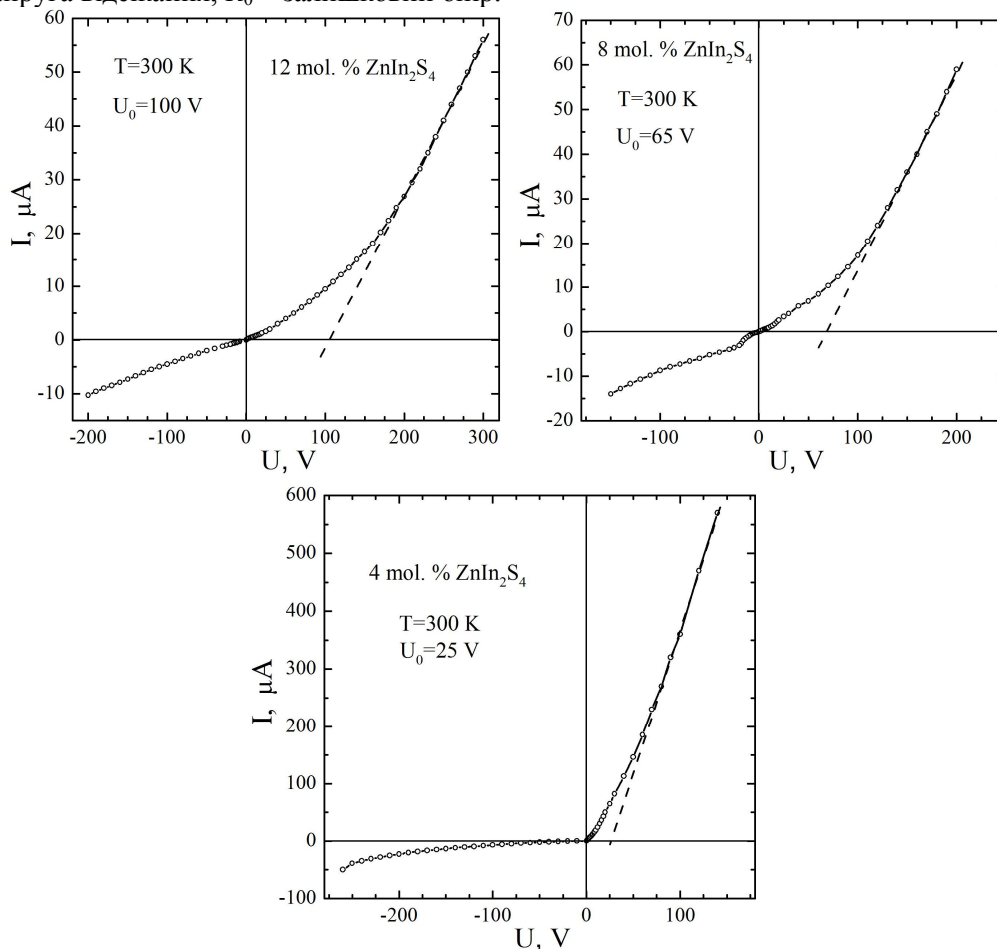


Рис. 2. Темнові ВАХ діодних структур $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$, при різних значеннях вмісту ZnIn_2S_4

Визначені з експериментальних залежностей сили струму від напруги значення U_0 представлено на рис. 2. Зі збільшенням вмісту атомів Zn напруга U_0 зростала. Визначені значення R_0 становили $0,25 \cdot 10^6$ Ом, $0,45 \cdot 10^6$ Ом, $6 \cdot 10^6$ Ом, відповідно, для структур $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з вмістом 4, 8 і 12 мол.% ZnIn_2S_4 . Тобто залишковий опір залежить від складу монокристалічної підложки. Така поведінка параметрів R_0 і U_0 , на нашу думку, може обумовлюватися зменшенням питомої електропровідності монокристалів $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ із зростанням вмісту ZnIn_2S_4 у твердому розчині [9].

Числові значення коефіцієнта випрямлення K , який визначався відношенням прямого струму до зворотного при сталій напрузі ($U \approx U_0$), становили 100, 1,5, 2, відповідно, для структур $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 4, 8 і 12 мол.% ZnIn_2S_4 . З отриманих таким чином даних видно, що кращими випрямними властивостями володіють структури $\text{In}/\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 4 мол.% ZnIn_2S_4 .

На рис. 3 представлені вітки ВАХ у напівлогарифмічному масштабі при прямому включенні діодних структур. Із результатів на рис. 3 слідує, що початкові ділянки ВАХ добре описуються характерним для фотодіода експоненціальним законом [10, 11]

$$I = I_0 \left(\exp \frac{eU}{nkT} - 1 \right),$$

де $k=1,38 \cdot 10^{23}$ Дж/К – стала Больцмана, $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – елементарний заряд, T – абсолютна температура, I_0 – струм насичення, n – коефіцієнт неідеальності, U – напруга, I – струм.

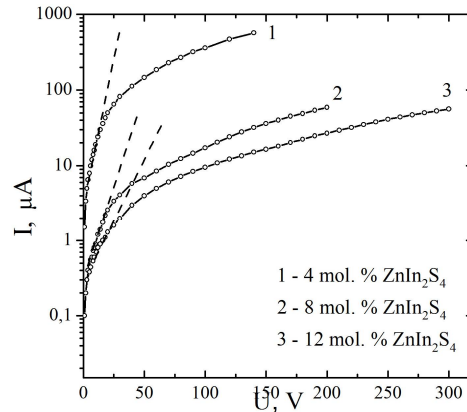


Рис. 3. Прямі вітки ВАХ структур In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ у подвійному логарифмічному масштабі

Оцінені нами значення коефіцієнта неідеальності для різних структур змінювалось в межах від 15 до 40. Слід відмітити, що числові значення n були більшими для структур на монокристаліях із більшим вмістом другої компоненти (ZnIn₂S₄). На нашу думку, така поведінка коефіцієнта неідеальності відображає вплив високого опору монокристалічної підложки на прямі вітки ВАХ.

Більш детальний аналіз зворотних ВАХ показав, що вони добре спрямляються у подвійному логарифмічному масштабі (рис. 4.). Це свідчить про те, що обернені ВАХ описуються степеневим законом [12]:

$$I \propto U^m.$$

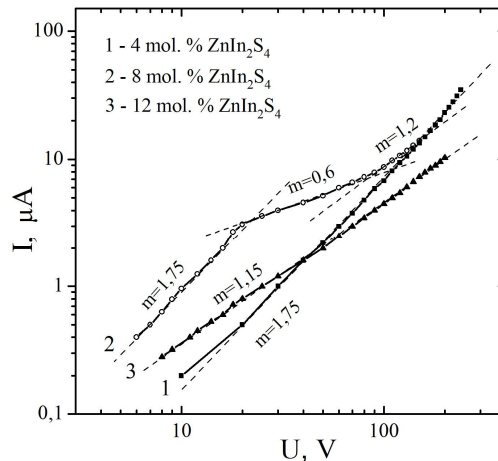


Рис. 4. Зворотні вітки ВАХ структур In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ в подвійному логарифмічному масштабі

За нахилом залежності сили струму від напруги визначався показник степеня m . Для діодних структур In/CuInS₂-ZnIn₂S₄ з найменшим вмістом другої компоненти він виявився $m \approx 1,75$. Отриману, майже квадратичну ($m \approx 1,75$), залежність струму від напруги можна пов'язати із наявністю струмів, обмежених просторовим зарядом у режимі рухливості [10-12]. У зразках з 8 мол.% ZnIn₂S₄ при $U < 20$ В спостерігалась така ж сама залежність струму від напруги. В інтервалі напруг $20 < U < 70$ В відбувається зменшення показника степеня до значення $m \approx 0,6$. Показник степеня $m \approx 0,6$ темної ВАХ дозволяє припустити, що при напругах $20 < U < 70$ В струм

обумовлений тунелюванням носіїв заряду або обмеженням просторового заряду в режимі насичення швидкості носіїв заряду [10-12].

Слабка, практично лінійна ($m \approx 1,2$), залежність сили струму від напруги в поверхнево-бар'єрних структурах з 8 мол. % ZnIn_2S_4 відповідає або тунельному механізму проходження електричного струму, або струму, обмеженому просторовим зарядом у режимі насичення швидкості [10-12]. У зразках з $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з 12 мол. % ZnIn_2S_4 в усьому діапазоні досліджуваних напруг $m \approx 1,15-1,2$.

Із порівняння кривих 1-4 (рис. 3.) можна зробити висновки, що при збільшенні вмісту ZnIn_2S_4 у монокристалах $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ відбувається плавне зменшення показника степеня m від 1,75 до 1,15, та, відповідно, зміна механізмів проходження струму, що може використовуватися при розробці сучасних напівпровідникових приладів.

Висновок. Досліджено ВАХ двошарових структур $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ на нових монокристалічних твердих розчинах $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ з вмістом 4, 8, 12 мол.%, ZnIn_2S_4 , в яких індій є напівпрозорою плівкою. Показано, що поверхнево-бар'єрні структури $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ мають випрямні властивості, коефіцієнт випрямлення для кращих діодних структур становив 100. На основі відомих фізичних закономірностей з'ясовано механізми проходження струму через енергетичний бар'єр $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$. Показано, що електричні властивості $\text{In/CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ залежать від складу монокристалів $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$. Результати експериментальних досліджень можуть виявитися корисними в побудові й теоретичному обґрунтуванні моделей електронних процесів в інших поверхнево-бар'єрних структурах метал/напівпровідник, діодах Шотткі. У досліджуваних структурах проявлявся фотовольтаїчний ефект, дослідження якого є перспективою наших подальших досліджень.

Література

1. Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Шпунт В. Х. Фоточувствительность систем полупроводник-белок. Журн. техн. физики. 2000. Т. 70, № 2. С. 114–117.
2. Вайполин А. А., Николаев Ю. А., Рудь В. Ю. и др. Создание и свойства фоточувствительных структур на монокристаллах ZnIn_2S_4 . Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37, № 2. С. 187–191.
3. Сеидли Г. С., Гусейналиев М. Г., Исаков Г. И. Фотовольтаический эффект в гетеропереходах $n\text{-GaP/p-CuInS}_2$. Альтернативная энергетика и экология. 2005. Т. 31, № 11. С. 46–47.
4. Новосад О. В., Божко В. В., Герасимик О. Р. Електричні і фотоелектричні властивості структур $\text{In/Cu}_{0,92}\text{Zn}_{0,08}\text{InS}_2$. Наук. вісн. Вол. нац. ун-ту ім. Лесі Українки: Фіз. науки. 2011. № 16. С. 35–39.
5. Bozhko V. V., Novosad A. V., Davidyuk G. E. et al. Influence of cation-vacancy imperfection on the electrical and photoelectric properties of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InS}_2$ alloy. Semiconductors. 2014. Vol. 48, № 3. P. 286–291.
6. Bozhko V. V., Novosad A. V., Davidyuk G. E. et al. Electrical and photoelectrical properties of $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ solid solutions. J. Alloys Compd. 2013. Vol. 553. P. 48–52.
7. Kozer V. R., Bozhko V. V., Parasyuk O. V., Novosad O. V., Fedorchuk A. O. Optoelectronic features of novel infrared $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$ crystalline alloys. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2014. Vol. 25, № 1. P. 163–167.
8. Иванов В. А., Викторов И. А., Гременок В. Ф. Излучательные и фотоэлектрические свойства монокристаллов CuInS_2 . Журн. техн. физики. 2002. Т. 72, № 9. С. 134–135.
9. Давидюк Г. Є., Божко В. В., Новосад О. В. та ін. Фотоелектричні властивості та магнітоопір твердих розчинів $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{CuInS}_2\text{-ZnIn}_2\text{S}_4$. Наук. вісн. Вол. нац. ун-ту ім. Лесі Українки: Фіз. науки. 2009. № 18. С. 19–25.
10. Гаман В. И. Физика полупроводниковых приборов. Томск : Изд-во Томского ун-та, 1989. 336 с.
11. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2 книгах. Кн. 2. М. : Мир, 1984. 456 с.
12. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М. : Мир, 1973. 416 с.

Рецензент:

Гулай Ольга Іванівна, професор кафедри матеріалознавства Луцького НТУ, доктор педагогічних наук, професор