

## Електричні властивості гетероструктур $n\text{-TiN}/p\text{-Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

Е.В. Майструк, Т.Т. Ковалюк, М.М. Солован, П.Д. Мар'янчук

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

(Одержано 10.07.2018, у відредагованій формі – 22.10.2018, опубліковано online 29.10.2018)

Виготовлені гетероструктури  $n\text{-TiN}/p\text{-Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  методом реактивного магнетронного напылення тонких плівок нітриду титану на підкладки з кристалів  $p\text{-Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ . Досліджено кінетичні властивості кристалів  $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , а також темнові вольт-амперні характеристики гетероструктури  $n\text{-TiN}/p\text{-Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  в інтервалі температур  $T = 295\text{-}347$  К. Встановлено, що основними механізмами струмопереносу при прямому зміщенні є генераційно-рекомбінаційний механізм струмопереносу за участю поверхневих станів на границі розділу  $n\text{-TiN}/p\text{-Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  і тунелювання, при зворотних зміщеннях - тунелювання.

**Ключові слова:** Тонка плівка, Гетероструктура, Механізми струмопереносу, TiN,  $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ .

DOI: [10.21272/jnep.10\(5\).05028](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05028)

PACS numbers: 73.61.Ph, 78.40.Fy

### 1. ВСТУП

Кадмій індієвий телурид  $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  сполука яка аналогічно  $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  повинна володіти радіаційною стійкістю [1]. Ці сполуки відносяться до так званих дефектних фаз, в яких частина катіонних вузлів ґратки є вакантною, що обумовлює наявність у матеріалі високої концентрації стехіометричних вакансій (до  $10^{21}$  см $^{-3}$ ) які виникають за рахунок того, що в кристалі з структурою сфелериту на 6 атомів халькогену припадає 5 атомів металу (3 атоми Cd двох валентного і 2 атоми In трьох валентного).

Наявність вакансійних вузлів, в свою чергу, визначає важливі особливості властивостей даних кристалів – електричну неактивність домішок, високу радіаційну стійкість до дії іонізуючого випромінювання, інертність поверхні тощо. Внаслідок наявності унікальних властивостей і значно меншої собівартості одержання кристалів сполук  $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , ці матеріали можуть з успіхом замінити деякі напівпровідникові матеріали, які використовуються в даний час. Важливо і те, що ці матеріали мають нижчу температуру плавлення ніж традиційні напівпровідники. Тому технологію створення цих кристалів, можна віднести до енергозберігаючих технологій. Вона може бути реалізована як в лабораторних умовах, так і в процесі промислового виробництва.

Нітрид титану (TiN) - перспективний широкозонний матеріал, який має гарне поєднання фізико-хімічних параметрів: низький питомий опір, досить високий коефіцієнт пропускання у видимій частині спектра, високий коефіцієнт відбивання в інфрачервоному спектрі, високу твердість, високу зносостійкість, хорошу хімічну інертність та корозійну стійкість [2-3].

Тонкі плівки TiN знайшли практичне застосування в мікроелектронних пристроях, сонячних батареях та в якості захисних і декоративних покриттів. Використовують різні методи для напылення плівок TiN.

Найбільш придатними методами вважають реактивне магнетронне розпылення. Перевага методу реактивного розпылення полягає в тому, що він до-

зволяє контролювати ряд параметрів, такі як тиск азоту, тиск робочого газу, тиск розпылення, потужність магнетрона, температуру підкладки. Завдяки фізичним властивостям тонкі плівки TiN отримані методом реактивного магнетронного розпылення є перспективним матеріалом для застосування в різних електронних приладах.

Метою даної роботи було дослідження кінетичних властивостей кристалів  $p\text{-Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ , а також створення гетероструктур  $n\text{-TiN}/p\text{-Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  і дослідження їх електричних властивостей та встановлення домінуючих механізмів струмопереносу при прямому і зворотному зміщеннях.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості вихідних речовин для синтезу кристалів  $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  використовували високочистий індій In-000, кадмій високої чистоти – 7N, телур високої чистоти – 7N.

Для синтезу використовували ампули із товстостінного (2-3 мм товщина стінки) кварцу з внутрішнім діаметром 10-12 мм. Застосування ампул з товщиною стінок менше 2 мм збільшує ймовірність їх руйнування при синтезі. Перед завантаженням ампули тривали в суміші 1ч. HF + 1 ч. H $_2$ O, потім промивали і пропарювали дистильованою водою. Після цього їх сушили при  $t = 200$  °C під вакуумом. Внутрішня частина ампул покривалась піролітичним вуглецем. Після чого ампула повторно просувувалась і знаходилась весь час під вакуумом до завантаження в неї вихідних компонент (шихти).

Синтез проводили в електричній трубчатій печі. Для прискорення реакції між компонентами, в яких густини сильно відрізняються і одержання однорідних злитків  $\text{Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$  в процесі синтезу, технологічна установка була обладнана пристроєм для коливального руху пічки з ампулою. Для забезпечення рівномірного нагріву по довжині ампули з шихтою, а також для запобігання руйнування пічки у разі вибуху ампули, остання поміщалась в циліндричний контейнер, виготовлений із товстостінної жароміцної нержавіючої сталі.

Під час синтезу сплавів кристалів  $Cd_3In_2Te_6$  користувались діаграмами стану компонент, що входять до складу цих сполук (твердих розчинів). Температуру піднімали поступово із витримками при температурах плавлення компонент. Повільне нагрівання дає можливість вихідним компонентам краще прореагувати один з одним, внаслідок чого зменшується парціальний тиск їх парів. Після досягнення температури плавлення досліджуваних кристалів – їх поступово охолоджували.

Синтезовані сплави використовували для вирощування кристалів  $Cd_3In_2Te_6$  методом Бріджмена. Ампулу (довжиною  $l \sim 15$  см) з попередньо синтезованим сплавом підпаявали до кварцового штока і підвішували на тонкій ніхромовій дротинці всередині пічки. При цьому її верхня частина знаходилась при температурі на  $\sim 20$  °С вищій ніж температура плавлення матеріалу, що частково попереджує зміну складу розплаву в сторону збіднення леткими компонентами. Інша частина ампули була розташована в ізотемпературній ділянці пічки.

Поміщену в пічку ампулу повільно нагрівали до температури плавлення досліджуваних кристалів. Після витримки при температурі плавлення ампулу опускали із швидкістю 1-4 мм/год через градієнт температур  $\sim 20$ -40 град/см. Температуру при вирощуванні кристалів стабілізували за допомогою електронного регулятора температури з точністю  $\pm 1$  °С.

Температуру розплаву (грохи вищу або рівну температурі плавлення), форму фронту кристалізації і швидкість опускання ампули підбирали дослідним шляхом, виходячи із експериментальних даних, одержаних на вирощених кристалах (якість сколів, форма фронту кристалізації, концентрація носіїв заряду та інше).

Отримані кристали розрізали на шайби для подальших досліджень та одержання гетероструктур. Шайби шліфували за допомогою сапфірових порошоків із поступовим зменшенням розміра зерна після чого полірували за допомогою алмазних паст.

Плівку нітрида титану нанесли за допомогою реактивного магнетронного розпилення мішені титану на постійного струмі в установці Leybold Heraeus L560. Температура підкладок  $Cd_3In_2Te_6$  підтримувалась на рівні 150 °С.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Кінетичні властивості кристалів $Cd_3In_2Te_6$

Експериментальні дослідження кінетичних явищ у кристалах  $Cd_3In_2Te_6$  проводились в інтервалі температур  $T = 180$ -330 К та магнітних полів до (4 кЕ) звичайним компенсаційним методом на постійному струмі.

Дослідження зразків кристалів  $Cd_3In_2Te_6$  в діапазоні температур 180-330 К, показали, що коефіцієнт Холла при температурах менших 250 К практично не міняється, а при температурах більших за 250 К різко зменшується. Це говорить про те, що при температурах менших 250 К концентрація носіїв заряду не міняється (рис. 1), що свідчить про виснаження домішкових рівнів при цих температурах [4].

При подальшому збільшенні температури починається теплова генерація носіїв заряду з центрів власної провідності. При кімнатних температурах концентрація дірок сягає  $10^{11}$   $cm^{-3}$ .

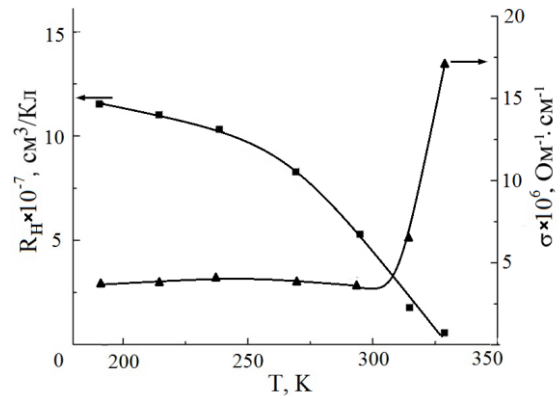


Рис. 1 – Температурна залежність електропровідності та коефіцієнта Холла для кристалів  $Cd_3In_2Te_6$

Температурна залежність електропровідності має хід характерний для напівпровідників тобто електропровідність зростає з ростом температури (рис. 1). На даній залежності можна виділити дві області: в діапазоні температур 180-300 К, що відповідає області виснаження домішкових центрів, електропровідність має незначний максимум, а при більш високих температурах, що відповідає області власної провідності електропровідність починає різко зростати. Холівська рухливість дірок, до температури 250 К слабо змінюється із зростом температури, а при збільшенні температури вище 250 К спостерігається її зменшення, оскільки в даному діапазоні температур відбувається розсіювання носіїв заряду на теплових коливаннях кристалічної ґратки.

#### 3.2 Електричні властивості гетероструктури $n$ -TiN/ $p$ - $Cd_3In_2Te_6$

На рис. 2 представлені вольт – амперні характеристики гетероструктури  $n$ -TiN/ $p$ - $Cd_3In_2Te_6$  у напівлогарифмічному масштабі, які були виміряні при різних температурах (295-347 К), і з яких було визначено коефіцієнт випрямлення структури. Він складає  $\sim 10^3$  при напрузі 5 В та при кімнатній температурі і зменшується з ростом температури. Це викликано тим, що із ростом температури зростає концентрація носіїв заряду, та зменшується висота потенціального бар'єру (рис. 2 – вставка праворуч).

Шляхом екстраполяції прямолінійних ділянок ВАХ до перетину з віссю напруг були визначені значення висоти потенціального бар'єру для кожного значення температури (рис. 2 – вставка праворуч). Встановлено, що температурна залежність висоти потенціального бар'єру гетеропереходу  $n$ -TiN/ $p$ - $Cd_3In_2Te_6$  добре описується рівнянням [5]:

$$\phi_0(T) = \phi_0(0) - \beta_\phi \cdot T \tag{1}$$

де  $\beta_\phi = 7,8 \cdot 10^{-4} eV \cdot K^{-1}$  – температурний коефіцієнт висоти потенціального бар'єру, а  $\phi_0(0) = 1,39 eV$  – значення висоти потенціального бар'єра досліджуваної гетероструктури при абсолютному нулі температури.

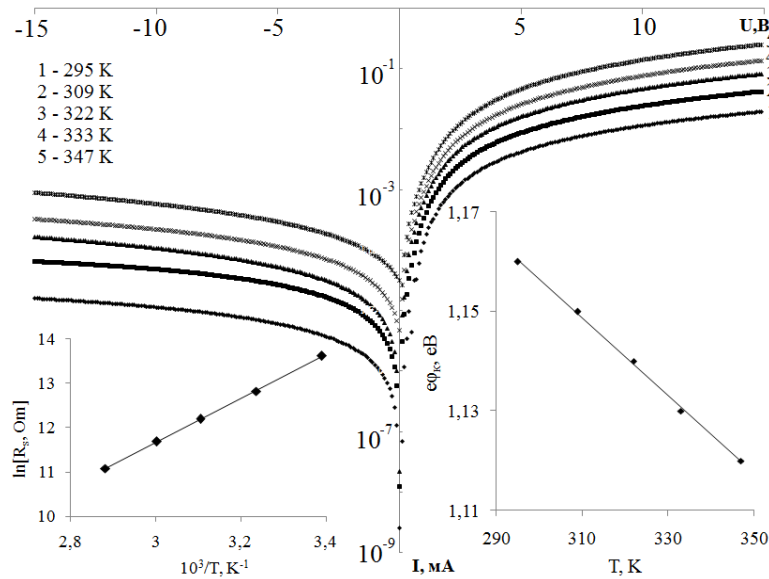


Рис. 2 – ВАХ у напівлогарифмічному масштабі при різних температурах: 1 – 295 К, 2 – 309 К, 3 – 322 К, 4 – 333 К, 5 – 347 К. На вставках показані температурні залежності послідовного опору та висоти потенціального бар'єру

Величину послідовного опору гетероструктури  $R_s$  можна визначити з нахилу прямої гілки вольт амперної характеристики. Видно, що в області напруг більше висоти потенціального бар'єру  $I = f(U)$  переходять з експоненційної залежності в лінійну. Це свідчить про те, що напруга на бар'єрних областях гетеропереходу перестає змінюватися, тобто бар'єр практично відкритий, а струм через гетероперехід обмежується його послідовним опором.

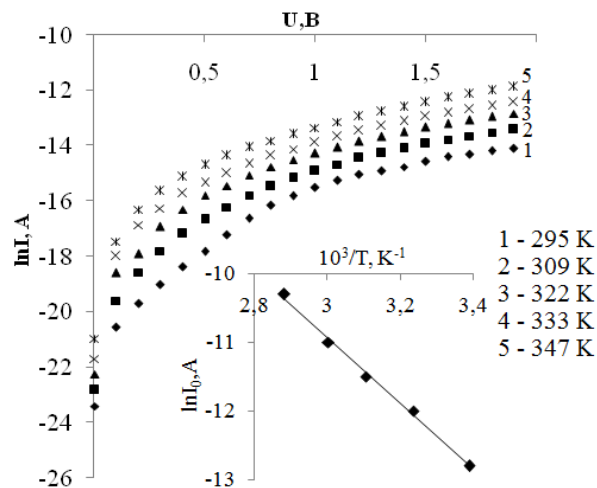


Рис. 3 – Прямі гілки ВАХ гетеропереходу у напівлогарифмічному масштабі. На вставці температурна залежність струму відсічки

Відомо, що з нахилу температурної залежності  $\ln R_s = f(10^3/T)$  (рис. 2 – вставка ліворуч) можна визначити глибину залягання робочого акцепторного рівня, який визначає властивості базового матеріалу. Отримане значення глибини залягання акцепторного рівня складає 0,2 еВ.

Як видно з рис. 3, на залежностях ВАХ побудованих у напівлогарифмічних координатах спостерігаються дві прямолінійні ділянки – при малих зміщен-

нях ( $0V < U < 0,5V$ ) та великих зміщеннях ( $0,5V < U < 1,2V$ ), на основі яких визначено коефіцієнти неідеальності ВАХ для кожної ділянки при кожній температурі (таблиця 1).

Таблиця 1 – Коефіцієнт не ідеальності ВАХ гетеропереходу  $n\text{-TiN}/p\text{-Cd}_3\text{In}_2\text{Te}_6$

n	Температура, К				
	295	309	322	333	347
малі зміщення	3,2	2,65	2,42	2,34	2,28
великі зміщення	12,46	11,79	13,01	13,07	13,77

З таблиці 1 видно, що коефіцієнт не ідеальності ВАХ при малих зміщеннях становить 3,2 і зменшується із ростом температури, а при великих зміщеннях 12,46 при кімнатній температурі і з ростом температури зростає, це вказує на те що при малих зміщеннях переважає генераційно-рекомбінаційний механізм струмопереносу за участю поверхневих станів на металургійній межі поділу, а при великих зміщеннях домінує тунельний механізм струмопереносу [5].

З залежності струму відсічки від оберненої температури (рис. 3. – вставка) було визначено значення енергії активації поверхневих станів  $E_a$ , яке становить  $E_a = 0,203$  еВ. Отримана величина можливо вказує глибину залягання рівнів, які приймають участь у тунелюванні.

У випадку тунельного характеру проходження струму при зворотному зміщенні залежність  $I = f(V)$  для різкого гетеропереходу має вигляд [6]:

$$I'_{rev} = a_0 \exp\left(-\frac{b_0}{\sqrt{\phi_0 - eV}}\right) \quad (2)$$

де  $a_0$  – це параметр який визначає ймовірність заповнення енергетичних рівнів, з яких відбувається тунелювання,  $b_0$  – визначає швидкість зміни струму з напругою.

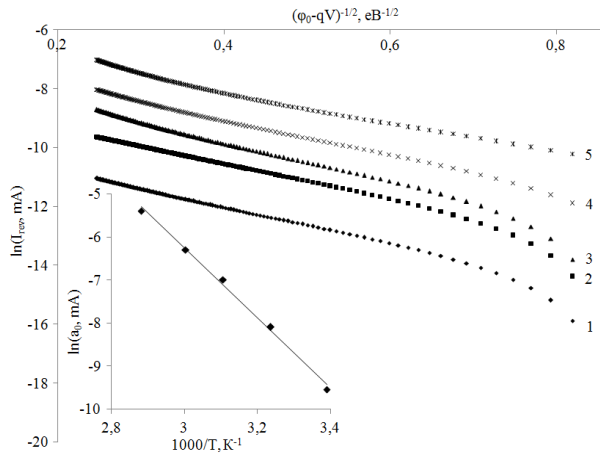


Рис. 4 – Зворотні гілки ВАХ побудовані в координатах  $\ln I = f(\varphi_0 - qV)^{-1/2}$  номерация кривих на рисунку відповідає рис.1

Згідно виразу (2) залежності  $I = f(V)$  в координатах  $\ln I = f(\varphi_0 - qV)^{-1/2}$  повинні бути прямими паралельними лініями (що і спостерігається на досліді) в області зворотних напруг (рис. 4). З нахилу температурної залежності параметра  $a_0$  у координатах  $\ln a_0 = f(1000/T)$  можна визначити глибину залягання рівня, з якого відбувається тунелювання при зворотному зміщенні, що склала 0,12 еВ.

### 3.3. Енергетична діаграма гетероструктури n-TiN/p-Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>

Всі необхідні значення, які були потрібні для побудови енергетичної діаграми для n-TiN були взяті із [7], а для p-Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> визначені із досліджень кінетичних і оптичних властивостей (роботу виходу для Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> брали як для CdTe оскільки молярний вміст останнього у трьохкомпонентній сполуці 75 %).

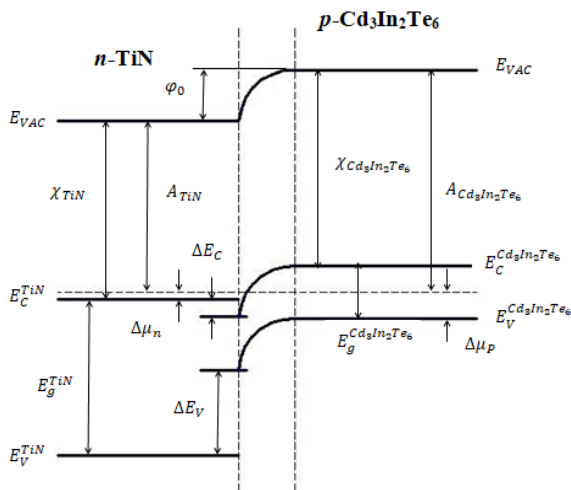


Рис. 5 – Енергетична діаграма гетероструктури n-TiN/p-Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>:  $E_g^{TiN} = 3,9$  еВ;  $\chi^{TiN} = 3,91$  еВ;  $A^{TiN} = 3,75$  еВ;  $E_g^{Cd_3In_2Te_6} = 1,16$  еВ;  $\chi^{Cd_3In_2Te_6} = 4,28$  еВ;  $A^{Cd_3In_2Te_6} = 4,86$  еВ;  $\Delta\mu_n = -0,16$  еВ;  $\Delta\mu_p = 0,58$  еВ;  $\Delta E_c = 0,37$  еВ;  $\Delta E_v = 1,87$  еВ;  $\varphi_0 = 1,11$  еВ

Оскільки ширина забороненої зони Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> становить 1,16 еВ (із оптичних досліджень) а концентрація носіїв заряду  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (див. рис. 1) то можна вважати, що даний напівпровідник є власним, і тому рівень Фермі знаходиться посередині забороненої зони.

Враховуючи відсутність точних даних про положення рівня Фермі та роботу виходу електрона у Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> отримані результати носять оціночний характер, але не дивлячись на це, встановлене з енергетичної діаграми, значення  $\varphi_0 = 1,11$  еВ, добре корелює із знайденим при дослідженні ВАХ значенням  $\varphi_s$ , яке складає 1,16 еВ.

### 4. ВИСНОВКИ

В роботі досліджено кінетичні характеристики кристалів Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> в діапазоні температур 180-330К та магнітних полів 0,25-4 кЕ. Кристали володіють низькою електропровідністю порядку  $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , яка збільшується при температурах вище кімнатних. Концентрація носіїв заряду (дірок) порядку  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  і також зростає при температурах вище кімнатної. Така низька концентрація та електропровідність говорять про те, що досліджуваний напівпровідник близький до власного.

Методом реактивного магнетронного напилення на постійному струмі були одержані гетероструктури n-TiN/p-Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> та проведено дослідження їх ВАХ в інтервалі температур 295-347 К. З прямолінійних ділянок ВАХ було визначено значення висоти потенціального бар'єру досліджуваної гетероструктури, який при кімнатній температурі становить 1,16 еВ, а при абсолютному 0 К 1,39 еВ, коефіцієнт  $\beta(\varphi_0) = 7,8 \cdot 10^{-4}$ . При збільшенні температури висота потенціального бар'єру спадає і послідовний опір зменшується, що пов'язано із ростом концентрації носіїв заряду у базовому матеріалі, це підтверджують дослідження кінетичних властивостей.

На основі прямих і зворотніх гілок ВАХ був визначений коефіцієнт випрямлення структури та коефіцієнт неідеальності ВАХ. При кімнатній температурі коефіцієнт випрямлення становить  $RR \approx 10^3$  при напрузі 5 В, коефіцієнт неідеальності при великих зміщеннях (0,5-1,2 В) становить  $\sim 12$ , а при малих зміщеннях (від 0-0,5 В)  $\sim 3,2$ , це говорить про те, що при малих зміщеннях переважає генераційно-рекомбінаційний механізм струмо-переносу за участю поверхневих станів на металургійній межі поділу, при великих зміщеннях домінує тунельний механізм струмопереносу, а при зворотних зміщеннях основним механізмом струмопереносу є тунелювання.

**Electrical Properties of Heterostructures  $n$ -TiN/ $p$ -Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>**

E.V. Maistruk, T.T. Kovaliuk, M.M. Solovan, P.D. Maryanchuk

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubyns'kogo Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine*

Heterostructures  $n$ -TiN/ $p$ -Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> was fabrication by reactive magnetron sputtering thin films titanium nitride on substrates with crystal  $p$ -Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>. Investigated kinetic properties of Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> crystals and also dark current-voltage characteristics of a heterostructures  $n$ -TiN/ $p$ -Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> in the temperature range  $T = 295$ - $347$  K. It was established that the main transfer mechanisms in the forward bias is a generation-recombination current transfer mechanism involving surface states at the interface between the  $n$ -TiN /  $p$ -Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> and tunneling, under reverse bias - tunneling.

**Keywords:** Thin film, Heterostructure, Charge transport mechanisms, TiN, Cd<sub>3</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Li Yapeng, Fu Li, Liu Congyuan, *Vacuum* **109**, 187 (2014).
2. M.M. Solovan, E.V. Maistruk, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk, *Techn. Phys. Lett.* **40** No 3, 231 (2014).
3. M.N. Solovan, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk, I.M. Fodchuk, V.M. Lorents, A.M. Sletov, M.M. Sletov, M. Gluba, *Optics and Spectroscopy* **117** (5), 753 (2014).
4. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, 690 (Springer-Verlag: Berlin: Heidelberg: 2006).
5. B.L. Sharma, R.K. Purohit, *Semiconductor heterojunctions* (Elsevier: 2015).
6. V.V. Brus, *Semicond. Sci. Technol.* **28** No 2, 025013 (2013).
7. M.M. Solovan, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk, M.I. Ilashchuk, J. Rappich, N. Nickel, S.L. Abashin, *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 015007 (2014).