

УДК:621.315.592

МЕХАНИЗМ ТОКОПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ

p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si

А. Юсупов, К. Адамбаев, З. З. Тураев, С. Р. Алиев

*Ташкентский автомобильно-дорожный институт,
Ташкент, Узбекистан*

Поступила в редакцию 21.06.2016

Изучены электрические свойства анизотипных гетеропереходов *p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si*, полученных сульфурризацией базовых металлических слоев, предварительно напыленных на кремниевую подложку. Обсуждаются вольт-амперные характеристики и установлены доминирующие механизмы токопереноса: при прямых напряжениях ($3kT/e < V < 0,7$ эВ) преобладают туннельно-рекомбинационные процессы с участием дефектных состояний на границе раздела гетероперехода, при увеличении напряжения ($V > 0,8$ В) доминирует туннельный механизм Ньюмена. Обратные токи через исследуемые гетеропереходы анализировались в рамках туннельного механизма токопереноса.

Ключевые слова: гетеропереходы, токоперенос, туннельный механизм.

МЕХАНИЗМ СТРУМОПЕРЕНОСЕННЯ У ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ

p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si

А. Юсупов, К. Адамбаев, З. З. Тураев, С. Р. Алиев

Вивчено електричні властивості анізотипних гетеропереходів *p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si*, отриманих сульфурізацією базових металевих шарів, попередньо нанесених на кремнієву підкладку. Обговорюються вольт-амперні характеристики і встановлено домінуючі механізми струмоперенесення: при прямих напругах ($3kT/e < V < 0,7$ еВ) переважають тунельно-рекомбінаційні процеси за участю дефектних станів на межі поділу гетеропереходу, при збільшенні напруги ($V > 0,8$ В) домінує тунельний механізм Ньюмена. Зворотні струми через досліджені гетеропереходи аналізувалися в рамках тунельного механізму струмоперенесення.

Ключові слова: гетеропереходи, струмоперенесення, тунельний механізм.

MECHANISM OF CURRENT TRANSPORT IN HETEROJUNCTIONS

p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si

A. Yusupov, K. Adambaiev, Z. Z. Turaiev, S. R. Aliiev

Studied the electrical properties of heterojunctions anizo-type *p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si*, received sulfurization base metal layers previously deposited on a silicon substrate. We discuss the current-voltage characteristics and established the dominant mechanism of current-voltage direct at ($3kT/e < V < 0.7$ eV) dominated tunnel-recombination processes involving defective conditions at the interface of heterojunction, increasing the voltage ($V > 0.8$ V). Newman dominated tunneling mechanism. Reverse current through the studied heterojunctions analyzed in the framework of current-tunneling mechanism.

Keywords: heterojunction, current transfer, tunneling mechanism.

Интерес к четвертому полупроводниковому соединению Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) связан с перспективой использования его в фотоэлектрических преобразователях (ФЭП) [1–3]. Компонентами CZTS являются распространенные, доступные, нетоксичные и дешевые элементы. Данное соединение обладает оптимальной шириной запрещенной зоны (1,5 эВ) [1] и высоким коэффициентом поглощения в видимой области (порядка 10^5 см⁻¹) [2], что делает его перспективным для изготовления поглощающего слоя ФЭП. На основе гетероструктур CdS/Cu_2ZnSnS_4

получены солнечные элементы (СЭ) с эффективностью 12,6 % [3]. Однако, учитывая токсичность кадмия, в последнее время идет поиск материала заменяющего CdS в гетеропаре [4, 5].

При получении полупроводниковых гетероструктур очень важен выбор материала подложки. Для совмещения с другими компонентами полупроводниковой электроники требуются структуры на основе кремниевой подложки. У CZTS и Si хорошо совпадают параметры решеток [6]. Гетероструктуры Cu_2ZnSnS_4/Si являются

также перспективными для создания ФЭП в тонкопленочном исполнении [7]. Дальнейшее улучшение их параметров невозможно без понимания физических процессов, определяющих характеристики гетероперехода (ГП).

В данной работе исследуются электрические свойства анизотипных гетероструктур $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$, полученных на подложке из монокристаллического Si.

Для создания ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ синтез слоев CZTS осуществлялся сульфидизацией базовых металлических слоев. На начальном этапе на кремниевой подложке методом вакуумного напыления были сформированы базовые слои компонентов — меди, цинка и олова в различной последовательности. Процесс проводился при вакууме порядка $(3-5) \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. На следующем этапе был произведен процесс сульфидизации металлических слоев из неограниченного источника. Процесс синтеза CZTS пленок описан в работе [8].

Стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных ГП были измерены при разных температурах. Омические контакты к структурам получены нанесением эвтектического состава сплава индий-галлий.

В общем случае прямой ток ГП состоит из надбарьерного, рекомбинационного в области пространственного заряда (ОПЗ) и туннельного токов [9]. Как следует из ВАХ ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ (рис. 1), величина напряжения, при котором наблюдается быстрый рост тока, уменьшается с увеличением

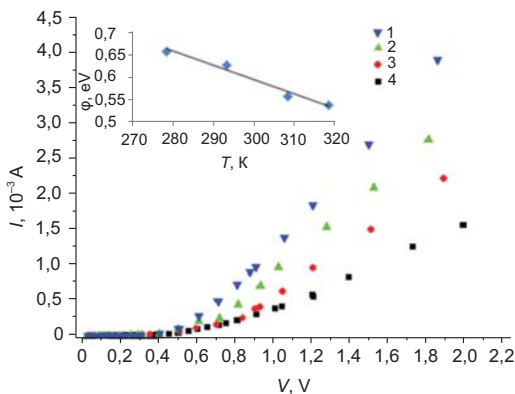


Рис. 1. Прямые ветви ВАХ гетероструктуры $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ при разных температурах (1 — 318 К, 2 — 308 К, 3 — 293 К, 4 — 278 К). На вставке зависимость высоты потенциального барьера ϕ от температуры

температуры, что свидетельствует об уменьшении высоты потенциального барьера при повышении температуры.

Высоту потенциального барьера ϕ_k , соответствующую разным температурам, определяли путем экстраполяции линейных участков ВАХ. Температурная зависимость величины $\phi_k(T)$ описывается следующим выражением:

$$\phi_k(T) = \phi_k(0) - \beta_\phi T, \quad (1)$$

где $\beta_\phi = 3,2 \cdot 10^{-3}$ эВ/К — температурный коэффициент высоты потенциального барьера, $\phi_k(0) = 1,55$ эВ — значение высоты потенциального барьера ГП при абсолютном нуле температуры. Существенное различие значения β_ϕ по сравнению с температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны кремния ($\beta_{Eg} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К), по-видимому, обусловлено поверхностными дефектами границы раздела ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$.

ВАХ ГП при приложении прямого напряжения в полулогарифмических координатах для различной температуры приведена на рис. 2. Из рисунка видно, что при напряжениях $V > 3kT/e$, ВАХ имеют прямолинейные участки, что свидетельствует об экспоненциальной зависимости

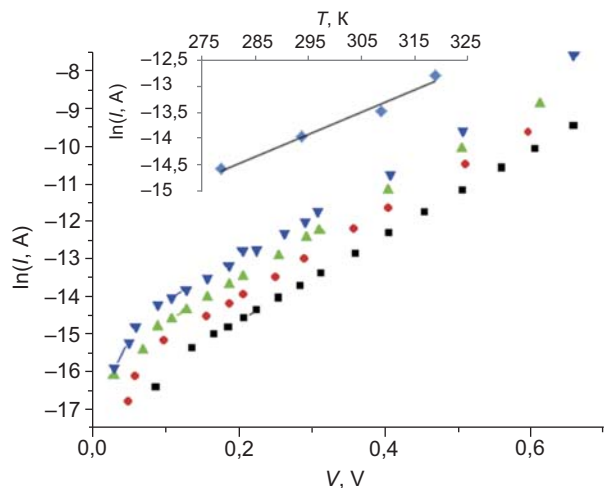


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ гетероструктуры в полулогарифмическом масштабе ($3kT/e < V < 0,7$ эВ). T, K : 1 — 318, 2 — 308, 3 — 293, 4 — 278

тока от напряжения. В области напряжения $3kT/e < V < 0,7$ эВ наклон зависимости $\ln I = f(V)$ не зависит от температуры, поэтому исключается возможность анализа переноса тока на основании генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного

заряда [10]. Постоянный наклон зависимости $\ln I = f(V)$ при различных температурах свидетельствует о туннельном механизме переноса тока. Однако при малых напряжениях ширина переходной области еще толстая для туннелирования носителей. Хотя, из-за существования на границе раздела ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ достаточного количества дислокаций несоответствия можно считать, что основным механизмом переноса тока является туннельно-рекомбинационные процессы с участием поверхностных состояний. В этом случае зависимость тока от напряжения определяется следующим выражением [10]:

$$I = B_0 \exp\{-\alpha[\phi_k(T) - eV]\}, \quad (2)$$

где B_0 — величина, которая слабо зависит от температуры и напряжения, ϕ_k — высота потенциального барьера.

Перепишем выражение (2)

$$I = B_0 \exp[-\alpha\phi_k(T)] \exp(\alpha eV) = I_0 \exp(\alpha eV), \quad (3)$$

где $I_0 = B_0 \exp[-\alpha\phi_k(T)]$ — ток отсечки, который не зависит от напряжения. Как видно из выражения (3), наклон $\Delta \ln I / \Delta V$ начальных участков ВАХ (рис. 2) определяет величину α , которая равна $9,5 \text{ эВ}^{-1}$.

Подставив формулу (1) в выражение тока отсечки, получим

$$\begin{aligned} I_0 &= B_0 \exp\{-\alpha[\phi_k(0) - \beta_\phi T]\} = \\ &= B_0 \exp[-\alpha\phi_k(0)] \exp(\alpha\beta_\phi T) = I_c \exp(\alpha\beta_\phi T), \end{aligned}$$

где I_c — константа.

На вставке к рис. 2. приведена зависимость $\ln I_0 = f(T)$, из наклона которой можно определить значение коэффициента α :

$$\alpha = (\beta_\phi)^{-1} (\Delta \ln I_c / \Delta T) = 9,8 \text{ эВ}^{-1}. \quad (4)$$

Сравнительно близкие значения коэффициента α , определенные из различных зависимостей, подтверждают достоверность анализа начальных участков ВАХ структур $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ в рамках многоступенчатого туннельно-рекомбинационного механизма переноса тока с участием локальных состояний на границе раздела ГП.

В области напряжений $V > 0,8 \text{ В}$ зависимость $\ln I = f(V)$ описывается формулой Ньюмена для туннельного тока [11]:

$$I \sim \exp(AV) \exp(BT), \quad (5)$$

где A и B — константы, не зависящие от напряжения и температуры. Из рис. 3 видно, что наклон $\Delta \ln I / \Delta V$ начальных участков прямых ветвей ВАХ определяет коэффициент A (5), который принимает значение $A = 1,9 \text{ В}^{-1}$. Из наклона температурной зависимости туннельного тока определяли величину $B = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$.

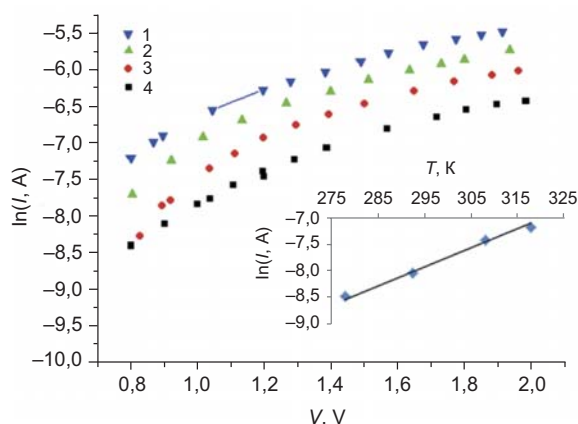


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ ГП в полулогарифмическом масштабе ($V > 0,8 \text{ В}$). $T, \text{ К}$: 1 — 318, 2 — 308, 3 — 293, 4 — 278. На вставке — температурная зависимость тока отсечки

Рассмотрим механизм токопереноса через ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ при обратном смещении. На рис. 4 приведены зависимости $\ln I_{revt} = f(\phi_k - eV)^{-1/2}$ для различных температур.

Величина туннельного тока резкого гетероперехода при обратном смещении выражается формулой [12]

$$I_{rev(t)} = a \exp[-b/(\phi_k - eV)^{1/2}], \quad (6)$$

где a и b — коэффициенты, не зависящие от напряжения. Как видно из рис. 4, зависимости $\ln I_{revt} = f(\phi_k - eV)^{-1/2}$ состоят из линейных участков с определенным наклоном. Следовательно, можно предположить, что механизмом токопереноса в ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ при обратном смещении ($3kT/e < |V| < 1,0 \text{ эВ}$) является туннелирование сквозь потенциальный барьер с участием глубокого энергетического уровня на металлургической границе ГП [10]. При более высоких обратных напряжениях наблюдается мягкий пробой.

Таким образом, исследованы электрические характеристики ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$, полученных сульфидацией базовых

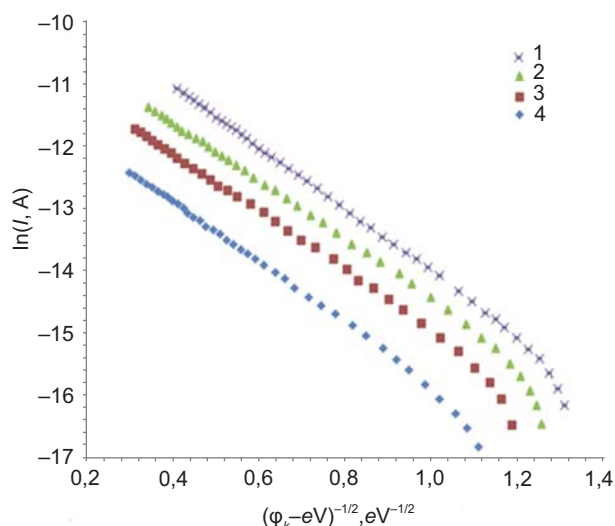


Рис. 4. Обратные ветви ВАХ ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ при T, K : 1 — 278 К, 2 — 293 К, 3 — 308 К, 4 — 318 К

металлических слоев. На основе анализа температурных зависимостей ВАХ ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ установлено, что при малых прямых напряжениях ($3kT/e < V < 0,7$ эВ) основным механизмом токопереноса является ступенчатые туннельно-рекомбинационные процессы с участием дефектных состояний на границе раздела. При напряжениях $U > 0,8$ В доминирует туннельный механизм Ньюмена.

В случае обратного смещения ($3kT/e < |V| < 1,0$ эВ) основным механизмом переноса носителей заряда через ГП является туннелирование сквозь потенциальный барьер с участием глубокого энергетического уровня. При более высоких обратных напряжениях наблюдается мягкий пробой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Todorov T. K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Yu Zhu and Mitzi D. D. // *Adv. Energy Mater.* — 2013. — No. 3. — P. 34–38.
2. Jiang M., Li Y., Dhakal R., Thapalia P., Mastro M., Caldwell J. D., Kub F., Yan X. J. // *J. Photonics Energy.* — 2011. — Vol. 1. — P. 019501.
3. Wang W., Winkler M. T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y., Mitzi D. B. // *In: Advanced Energy Materials.* — 2013. DOI: 10.1002/aenm. — P. 01465.
4. Opanasyuk A. S., Kurbatov D. I., Ivanchenko M. M., Protsenko I. Yu., Cheong H. // *Photon Energy.* — 2012. — Vol. 4, No. 1. — P. 01024 (3 pp).

5. Oleksyuk I. D., Dudchar I. V., Piskach L. V., Allys J. // *Compounds.* — 2004. — Vol. 368. — P. 135–143.
6. Юсупов А., Адамбаев К., Джумабаев Д. К., // *Материалы Межд. конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы физики».* — Ташкент. — 2013. — С. 282–283.
7. Юсупов А., Адамбаев К., Тураев З. З. // *Гелиотехника.* — 2015. — № 3. — С. 52–55.
8. Юсупов А., Адамбаев К., Тураев З. З., Кутлимратов А. ДАН РУз. — 2016. — № 1. — С. 34–37.
9. Миллис А., Фойхт Д. — М.: «Мир», 1970. — 285 с.
10. Шарма Б. Л., Пурохит Р. К. — М.: «Сов. радио», 1979. — 224 с.
11. Мостовой А. И., Брусь В. В., Марьянчук П. Д. // *ФТП.* — 2014. — Т. 48, № 9. — С. 1205–1208.
12. Razykov T. M., Ferekideg C. S., Morel D., Stefanakos E., Ullal H. S., Upadhyaya H. M. // *Solar Energy.* — 2011. — Vol. 85. — 1580 p.

LITERATURA

1. Todorov T. K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Yu Zhu and Mitzi D. D. // *Adv. Energy Mater.* — 2013. — No. 3. — P. 34–38.
2. Jiang M., Li Y., Dhakal R., Thapalia P., Mastro M., Caldwell J. D., Kub F., Yan X. J. // *J. Photonics Energy.* — 2011. — Vol. 1. — P. 019501.
3. Wang W., Winkler M. T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y., Mitzi D. B. // *In: Advanced Energy Materials.* — 2013. DOI: 10.1002/aenm. — P. 01465.
4. Opanasyuk A. S., Kurbatov D. I., Ivanchenko M. M., Protsenko I. Yu., Cheong H. // *Photon Energy.* — 2012. — Vol. 4, No. 1. — P. 01024 (3 pp).
5. Oleksyuk I. D., Dudchar I. V., Piskach L. V., Allys J. // *Compounds.* — 2004. — Vol. 368. — P. 135–143.
6. Yusupov A., Adambaev K., Dzhumabaev D. K. // *Materialy Mezhd. konferencii «Fundamental'nye i prikladnye voprosy fiziki».* — Tashkent. — 2013. — P. 282–283.
7. Yusupov A., Adambaev K., Turaev Z. Z. // *Geliotekhnika.* — 2015. — No. 3. — P. 52–55.
8. Yusupov A., Adambaev K., Turaev Z. Z., Kutlimratov A. DANRUZ. — 2016. — No. 1. — P. 34–37.

9. Millns A., Fojht D. — М.: «Mir», 1970. — 285 p.
10. Sharma B. L., Purohit R. K. — М.: «Sov. radio», 1979. — 224 p.
11. Mostovoj A. I., Brus' V. V., Mar'yanchuk P. D. // FTP. — 2014. — Vol. 48, No. 9. — P. 1205–1208.
12. Razykov T. M., Ferekideg C. S., Morel D., Stefanakos E., Ullal H. S., Upadhyaya H. M. // Solar Energy. — 2011. — Vol. 85. — P. 1580.