

CERCETAREA PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ALE STRATURILOR ELECTRICE ALE STRATURILOR SUBȚIRI DE ZnS_xSe_{1-x}

Popa Mihail, dr. în științe fizico-matematice, conf. univ., USARB

ZnS_xSe_{1-x} thin films ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) were prepared from thermal evaporation method in quasi closed volume with a thickness between 0.2 and 1.0 μm .

Thermal activation energy determined from the dependencies $\ln \sigma = f(10^3/T)$ type were between 0.43 eV - 1.89 eV (for $T > 300 K$) and 0,132-0,403 eV (for $T < 300K$). Explaining the mechanism of electron transport in polycrystalline ZnS_xSe_{1-x} thin films is based on the Efros-Shklovskii and Mott models.

We have studied the current-voltage characteristics of In - ZnS_xSe_{1-x} - In type systems and the obtained results were represented in the Schottky coordinates which have been shown to be linear. By extrapolating the linear portion of curve $\ln J = f(U^{1/2})$ for $\sqrt{U} \rightarrow 0$, was determined the height of the barrier potential at the metal-semiconductor interface. The values found for the Φ_0 accord well with those found for the ZnSe and ZnS crystals.

INTRODUCERE

Cercetările întreprinse de diferiți autori asupra proprietăților electrice ale straturilor subțiri de ZnSe și ZnS au evidențiat deosebiri importante ale acestora față de cele ale materialului masiv [1, 2], pe de o parte, și o dependență însemnată a acestor proprietăți de condițiile de obținere ale straturilor, pe de altă parte [3, 4]. *Obiectul cercetărilor* întreprinse de noi constă în studierea proprietăților electrice ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} . *Scopul principal urmărit* a fost acela de a găsi unele corelații ale rezultatelor experimentale obținute funcție de structura și condițiile de preparare ale acestor straturi. Dintre proprietățile care caracterizează din punct de vedere electric straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} am studiat conductivitatea electrică și caracteristicile curent – tensiune ale heterostructurilor de tipul metal / semiconductor / metal.

DETALII EXPERIMENTALE

Prin metoda evaporării termice în volum cuasiînchis au fost preparate straturi subțiri de ZnS_xSe_{1-x} ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0$) cu grosimi cuprinse între 0,2 și 1,0 μm .

Pentru studiul dependenței de temperatură a conductivității electrice s-au folosit celule de măsură de tip suprafață cu electrozi sub formă de straturi subțiri cu grosimi de 1 – 2 μm , depuși pe suport prin evaporare termică în vid înainte sau după depunerea stratului. Distanța dintre electrozi a variat între 2 – 5 mm.

Pentru studiul caracteristicilor curent-tensiune s-a folosit un dispozitiv cu două sonde care contactează celulele de tip sandwich. Pentru confecționarea acestor celule la început se depune primul electrod de In pe suportul de sticlă, după care urmează depunerea stratului subțire de ZnS_xSe_{1-x} și în final – al II-lea electrod de In pe direcție perpendiculară la primul electrod. Ridicarea caracteristicilor curent – tensiune s-a făcut cu ajutorul unui electrometru tip KEYTHLEY 6517A.

REZULTATE ȘI ANALIZĂ

Studiul influenței temperaturii asupra conductivității electrice a straturilor subțiri semiconductoare oferă informații nu numai asupra mecanismelor de conducție care acționează în straturile respective, dar poate pune în evidență și eventualele modificări de structură care pot avea loc în strat în procesul încălzirii acestora.

Pentru straturile subțiri de tip ZnS_xSe_{1-x} dependența de temperatură a conductivității electrice a fost studiată în timpul unor tratamente termice, constând dintr-o serie de încălziri și răciri succesive (cu rata de temperatură 6K/min) efectuate în domeniul de temperaturi 300 – 500K.

În Fig. 1-2 sunt reprezentate dependențele $\ln \sigma = f(10^3/T)$ pentru unele straturi subțiri policristaline de $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($d = 0.15 - 0.99 \mu\text{m}$), preparate prin metoda evaporării în vid, pe suporturi neîncălzite de sticlă ($T_{\text{sup}} = 300\text{K}$), cu rata de depunere $r_d = 1.3 - 1.6\text{nm}$. În timpul primei încălziri are loc o creștere accentuată a conductivității electrice, iar spre sfârșit creșterea lui σ se mai diminuează, ca la final să rămână o valoare constantă. În timpul primei răcirii, cât și în următorul ciclu de încălzire-răcire curbele devin reversibile și prezintă două porțiuni distincte:

- prima porțiune, situată în domeniul temperaturilor mici, în care se presupune că straturile prezintă o *conducție extrinsecă*;
- a doua porțiune, în care se consideră *conducția intrinsecă*, situată în domeniul temperaturilor ridicate.

În Fig. 3 sunt reprezentate dependențele de tip $\ln \sigma = f(10^3/T)$ (II încălzire) pentru toate straturile cu valorile $x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0$. Se observă că odată cu creșterea lui x conductivitatea se deplasează în domeniul valorilor mai mici, iar panta acestor dependențe crește. Din pantele curbelor $\ln \sigma = f(10^3/T)$ în domeniul conducției intrinseci și extrinseci, folosind relația

$$\Delta E = 0,1725 \frac{[\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1]}{\frac{10^3}{T_1} - \frac{10^3}{T_2}}, eV, \quad (1)$$

se poate determina energia de activare termică.

În domeniul conducției intrinseci (Fig. 3) au fost determinate valorile ΔE_I , care în domeniul de temperaturi $T > 300\text{K}$, în funcție de x variază de la $0.43 eV$ (pentru $x = 0$) până la $1.89 eV$ (pentru $x = 1$) (Tabel 1). Aceste valori sunt în bună concordanță cu cele găsite și de alți autori [5-8].

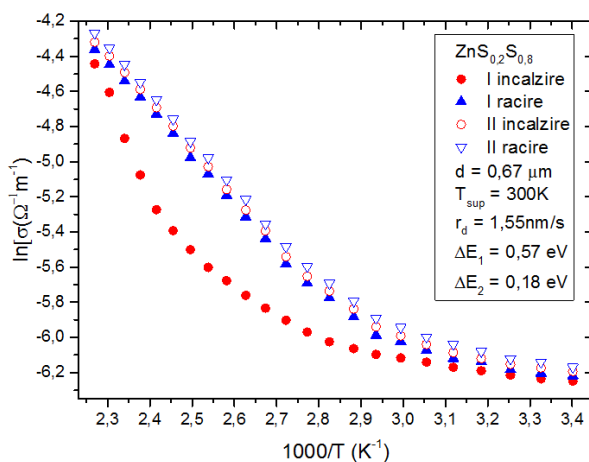


Fig. 1. Dependenta de temperatura a conductivitatii a conductivitatii electrice pentru proba de $\text{ZnS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$.

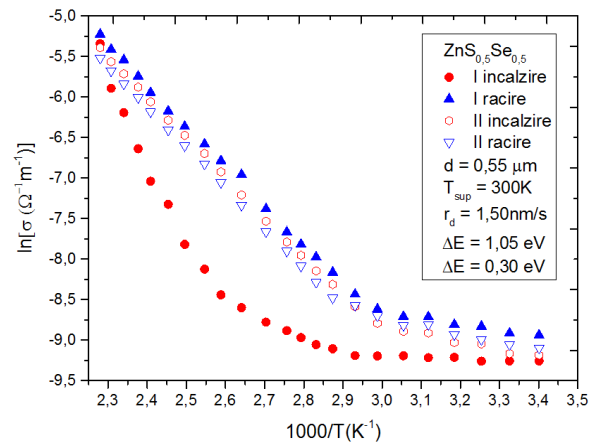


Fig. 2. Dependenta de temperatura electrice pentru proba $\text{ZnS}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$.

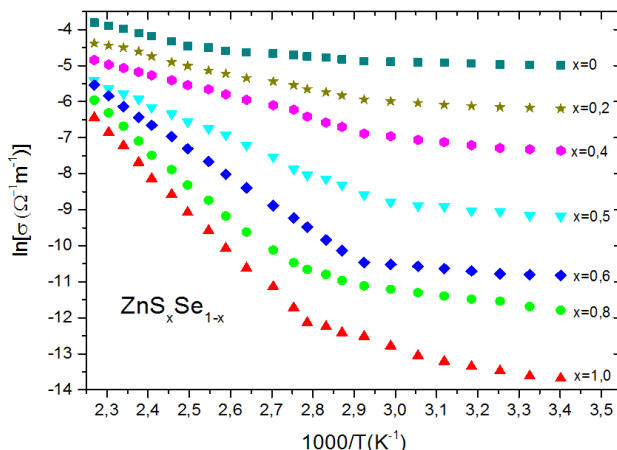


Fig. 3. Dependentele de tip $\ln \sigma = 10^3/T$ (II încălzire) pentru straturile de $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Tabel 1. Valorile energiei de activare termică pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

x	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
$\Delta E_1, eV$	0,43	0,57	0,74	1,05	1,34	1,62	1,89
$\Delta E_2, eV$	0,13	0,18	0,24	0,30	0,34	0,39	0,43

Prezența porțiunii determinate de conducția extrinsecă în dependențele de tip $\ln \sigma = f(10^3/T)$ ne conduce la ideea că în straturile studiate sunt prezente nivele energetice adiționale, localizate adânc în interiorul benzii interzise. În cristalele de ZnSe, defectele native sunt atomii interstițiali de zinc (Zn_i) și vacanțele de seleniu (V_{Se}). Nivelele donore, Zn_i , sunt situate mai jos de minimul benzii de conducție ($\Delta E_d = 0,90eV$) [1], iar nivelele acceptoare, V_{Se} , sunt localizate mai sus de marginea superioară a benzii de valență ($\Delta E_a = 0,01eV$) [9, 10]. În domeniul de temperaturi ($k_B T = 0.026 - 0.043eV$) impuritățile puțin adânci (donorii și acceptorii) sunt ionizate termic [9, 10] și nivelul Fermi este situat aproape de mijlocul benzii interzise.

Din pantele curbelor $\ln \sigma = f(10^3/T)$, în domeniul conducției extrinseci (Fig. 3) au fost determinate valorile energiei de activare termică, ΔE_2 , care variază între 0.132 eV și 0.403 eV, în domeniul de temperaturi $T < 300K$ (Tabel 1). Probabil, aceste valori pot fi atribuite unor complexe defect – impuritate de tip $Zn_i - V_{Se}$ [7].

Valorile foarte mici ale energiei de activare termică ΔE_2 , obținute la temperaturi mici, indică că saltul purtătorilor de sarcină din stările localizate în interiorul și exteriorul gropii Coulomb poate fi mecanismul de transport dominant din aceste straturi, iar conducția poate fi explicată pe baza modelelor Efros-Shklovskii și Mott pentru transportul în salt în straturile subțiri cu rezistență mare la temperatura mici [11].

Pentru a obține noi informații referitoare la natura mecanismului conducției electrice în straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} , pentru un număr mare de eșantioane preparate în condiții experimentale diferite, au fost studiate caracteristicile curent-tensiune ale unor sisteme de tip sandwich metal – semiconductor – metal (Fig. 4).

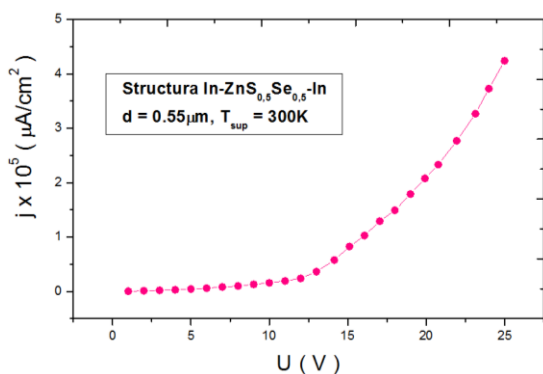


Fig. 4. Caracteristica curent-tensiune pentru structura de tip $In-ZnS_{0,5}Se_{0,5}-In$

În Fig. 4 este prezentată caracteristica curent-tensiune pentru sistemul de tip $In - ZnS_{0,5}Se_{0,5} - In$. Analizând aspectul acesteia putem distinge două porțiuni distincte:

- prima porțiune, care este caracterizată printr-o dependență liniară a intensității curentului în funcție de tensiunea aplicată și care respectă legea lui Ohm;

a doua porțiune, care prezintă o creștere aproape exponențială a intensității curentului cu tensiunea aplicată.

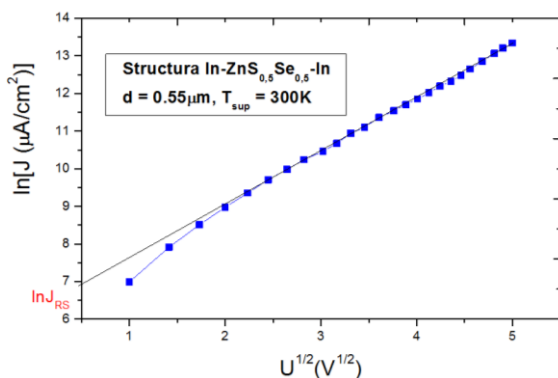


Fig. 5. Dependența $\ln J=f(U^{1/2})$ pentru sistemul de tip sandwich $In-ZnS_{0,5}Se_{0,5}-In$

În cazul în care mecanismul de conducție este de tip Richardson-Schottky, densitatea de curent se exprimă prin relația [10, 11]:

$$J_{RS} = AT^2 \left[\exp\left(-\frac{\Phi_0}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{1}{k_B T} \left(\frac{e^3 U}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d}\right)^{1/2}\right] \right] \quad (2)$$

unde A este constanta „efectivă” Richardson-Dushman

$$A = \frac{4\pi m_e e k_B^2}{h^2}, \quad (3)$$

iar Φ_0 este înălțimea barierei de potențial de la interfața metal-semiconductor și m_e – masa efectivă a purtătorilor de sarcină.

Logaritmăm expresia (2) și obținem

$$\ln J_{RS} = \ln(AT^2) - \left(-\frac{\Phi_0}{k_B T}\right) + \left[\frac{1}{k_B T} \left(\frac{e^3 U}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d}\right)^{1/2}\right] \quad (4)$$

Pentru eșantioanele cercetate de noi caracteristicile curent-tensiune au fost reprezentate în coordonate Schottky ($\ln J$, $U^{1/2}$) și ele s-au dovedit a fi liniare. Prin extrapolarea porțiunii liniare a unei curbe $\ln J = f(U^{1/2})$ (Fig. 5) pentru $\sqrt{U} \rightarrow 0$ se poate determina înălțimea barierei de potențial de la interfața metal-semiconductor

$$\Phi_0 = k_B T [\ln(AT^2) - \ln J_{RS}]. \quad (5)$$

În tabelul 2 sunt indicate unele valori ale lui Φ_0 , calculate pentru mai multe eșantioane de tip tip In – ZnS_{0,5}Se_{0,5} – In.

Tabel 2. Valorile înălțimii barierei de potențial pentru sistemul In-ZnS_xSe_{1-x}-In

x	d (μm)	lnJ _{RS} (μA/cm ²)	Φ ₀ (eV)
0	0.55	6.20	0.677
0,2	0.67	7.50	0.677
0,4	0.77	8.75	0.678
0,5	0,55	8.50	0,678
0,6	0.50	9.10	0.678
0,8	0.60	8.90	0,679
1,0	0,80	9.30	0.679

Valorile găsite pentru Φ_0 concordă bine cu cele găsite pentru cristalele de ZnSe și ZnS [10-11]. Aceasta se poate explica prin faptul că în cadrul sistemelor sandwich contactul dintre cristalite poate influența mai puțin mecanismul conducției electrice.

CONCLUZII:

Au fost studiate dependențele de temperatură ale conductivității electrice ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x}. Energia de activare termică, determinată din dependențele de tip $\ln \sigma = f(10^3/T)$, au fost cuprinse între 0.43 eV - 1.89 eV (for $T > 300$ K) and 0,132-0,403 eV (for $T < 300$ K). Explicarea mecanismului transportului electronic în straturile subțiri policristaline de ZnS_xSe_{1-x} se face pe baza modelelor Efros-Shklovskii și Mott.

Au fost studiate caracteristicile curent-tensiune ale unor sisteme de tip In – ZnS_xSe_{1-x} – In, iar rezultatele obținute au fost reprezentate în coordonate Schottky ($\ln J$, $U^{1/2}$), care s-au dovedit a fi liniare. Prin extrapolarea porțiunii liniare a unei curbe de tip $\ln J = f(U^{1/2})$, pentru $\sqrt{U} \rightarrow 0$, s-a determinat înălțimea barierei de potențial de la interfața metal-semiconductor. Valorile găsite pentru Φ_0 concordă bine cu cele găsite pentru cristalele de ZnSe și ZnS.

BIBLIOGRAFIE:

1. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$, под ред. С.А. Медведева. Москва: Изд-во Мир, 1980.
2. Недеогло, Д.Д.; Симашкевичь, А.В. Электрические и люминисцентные свойства селенида цинка. Кишинэу: Изд-во Штиинца, 1984.
3. Harbeke, G. (Ed.). Polycrystalline Semiconductors: Physical Properties and Applications. Springer, Berlin, 1985.
4. Greenaway, D.L.; Harbeke, G. Optical Properties and Band Structure of Semiconductors. Pergamon Press, Oxford, 1988.
5. Venkata, Subbaiah Y.P.; Ramakrishna, Reddy K.T. Structural behaviour of ZnS_xSe_{1-x} films deposited by close-spaced evaporation. In: Materials Chemistry and Physics, 92 (2005), p. 448–452.
6. Ambrico, M.; Perna, G.; Smaldone, D.; Spezzacatena, C.; Stagno, V. and Capozzi, V. Structural and optical parameters of ZnS_xSe_{1-x} films deposited on quartz substrates by laser ablation, Semicond. Sci. Technol. 13 (1998), p. 1446–1455;
7. Venkata, Subbaiah Y.P.; Prathap, P.; Reddy, K.T.R.; Mangalaraj, D.; Kim, K. and Junsin, Yi, Growth and characterization of ZnS_xSe_{1-x} films deposited by close-spaced evaporation. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 40 (2007), p. 3683-3688;
8. Ganguly, A.; Chaudhury, S. and A.K., Pal. Synthesis of ZnS_xSe_{1-x} ($0 < x < 1$) nanocrystalline thin films by high-pressure sputtering. In: Journal of Physics D: Applied Physics, 34 (2001), p. 506-513.
9. Bhargava, R. (Ed.), Properties of Wide Bandgap II –VI Semiconductors. London, Inspection, 1997.
10. Jain, M. (Ed.), II – VI, Semiconductor Compounds, World Scientific, Singapore, 1993.
11. Shklovsky, B.I.; Efros, A.L. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Moscow: Nauka, 1979.