Міністерство освіти і науки України Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича Навчально-науковий інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук Кафедра електроніки і енергетики

Електричні властивості гетероперехідних структур *n*-ZnFe₂O₄/*n*-CdTe

Виконав:

студент 4 курсу, 433 ск.ф.н. групи спеціальності 141 – Електроенергетика, електротехніка та електромеханіки. Іліка Андрій Володимирович Керівник: асистент, Ілащук Марія Іванівна

До захисту допущено:

Протокол засідання кафедри № ____

Від "___" ____ 2024 р.

зав. кафедри _____ проф. Майструк Е. В.

Чернівці – 2024

Анотація

В дипломній роботі проведено дослідження вольт-амперних та вольтфарадних характеристик ізотипних гетероструктур *n*-ZnFe₂O₄ / *n*-CdTe. Для їх виготовлення використовували сколоті з монокристалічних частин злитка CdTe плоско паралельні пластинки, на які була нанесена плівка *n*-ZnFe₂O₄ методом спрей піролізу.

ВАХ гетеропереходів *n*-ZnFe₂O₄ / *n*-CdTe в області прямих зміщень визначаються захопленням інжектованих електронів глибокими пастками, розміщеними в області просторового заряду гетеропереходу, енергетичний рівень яких знаходиться на відстані $\Delta E=0,56$ eB від дна зони провідності E_c телуриду кадмію. При підвищенні напруги, вказаний енергетичний рівень захоплює дірки з валентної зони, тобто є глибоким рівнем, через який відбувається рекомбінація носіїв заряду.

Вольт-фарадні характеристики гетеропереходів *n*-ZnFe₂O/*n*-CdTe пояснені наявністю високоомної області (плівка фериту цинку) та інверсного шару в приконтактній області CdTe.

Дипломна робота містить: сторінок –00, рисунків –00, посилань на літературу – 00

Вступ...... 4 РОЗДІЛ 1. Теоретична частина 1.1.Фізичні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄......6 1.2.Оптичні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄ 1.2.1. Оптичні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄, отриманих методом спрейпіролізу......8 1.2.2. Оптичні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄, отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення......11 1.3. Структурні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄ 1.3.1. Рентгенівський аналіз.....17 1.3.2. Морфологія поверхні тонких плівок ZnFe₂O₄......19 1.4. Електричні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄......21 1.5. Фізичні властивості телуриду кадмію 1.5.2. Основні типи поглинання електромагнітного випромінювання в РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина 2.1. Технологічні основи виготовлення гетероструктур Література......43 Додаток......45

Зміст

Вступ

Виготовлення феритів зі структурою шпінелі останніми роками інтенсивно досліджувалися через їх унікальні фізико-хімічні властивості, а також у зв'язку з різними технологічними застосуваннями, включаючи ферорідини, магнітні високої густини носії запису, біомедицину та радіопоглинаючі матеріали. Серед шпінелевих феритів цинкові ферити є одними з найбільш широко досліджених систем завдяки їх магнітним та каталітичним властивостям, а також завдяки їх підвищеній хімічній реактивності, що робить їх ідеальними кандидатами для багатьох технологічних застосувань, таких як магнітні матеріали, газові датчики, каталізатори, фотокаталізатори та абсорбуючі матеріали.

Тонкі плівки фериту цинку ZnFe₂O₄, вирощені методом спрей-піролізу, володіють високим опором та шириною забороненої зони $E_g \approx 2.6 \text{ eV}$. Завдяки вказаним параметрам, ферит цинку може бути використаний для фотовольтаїчного перетворення сонячного випромінювання як альтернатива буферного шару у гетероструктурах на основі ефективно поглинаючих світло напівпровідників (1.1 eV< E_g < 1.6 eV), наприклад CdTe ($E_g \approx 1.5 \text{ eV}$). При цьому матеріал буферного шару може утворювати якісний гетероперехід з базовим напівпровідником.

Телурид кадмію належить до найбільш перспективних напівпровідників, які ефективно використовуються у тонкоплівковій сонячній енергетиці, як матеріал, що активно поглинає сонячне випромінювання (коефіцієнт поглинання у видимій області спектра $\alpha \approx 10^5$ см⁻¹). Крім цього, його ширина забороненої зони $E_g \approx 1.5$ eV, знаходиться у інтервалі енергій 1.1 eV< E_g < 1.6 eV, що відповідає оптимальному фотовольтаїчному перетворенню сонячної енергії. Можливість отримати CdTe як *n*- так і *p*-типу провідності розширює межі конструювання різного типу сонячних елементів на його основі.

Метою дипломної роботи було виготовлення якісних гетеропереходів ZnFe₂O₄/*n*-CdTe нанесенням тонкої плівки фериту цинку на кристалічні підкладинки *n*-CdTe методом спрей-піролізу, дослідження вольт-амперних та вольт-фарадних характеристик (BAX та BФX, відповідно) отриманих структур, визначення їх діодних параметрів (коефіцієнта випрямлення та висоти потенціального бар'єра в області контакту).

РОЗДІЛ 1. Теоретична частина

1.1.Фізичні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄

Мінерал франклініт (ZnFe₂O₄) – продукт високотемпературного контактового метаморфізму морських карбонатних відкладень багатих на залізо, цинк, марганець.

Ферит шпінелі має гранецентровану кубічну кристалічну структуру, яка належить до просторової групи Fd-3m. Його загальна формула - MFe₂O₄, де M являє собою іон двовалентного металу (Со, Zn, Mg, Ni, Ba та Mn тощо). Рисунок 1.1 показує, що шпінельний ферит класифікується на нормальну шпінель, інверсну шпінель і складну шпінель на основі його кристалічної структури. У кубічній комірці фериту шпінелі міститься вісім молекулярних одиниць, а саме М₈Fe₁₆O₃₂. Зазвичай між 32 аніонами кисню в кубічному щільному масиві кристалів шпінелі є 96 пустот. Є вісім двовалентних катіонів у 64 тетраедричних А-позиціях, тоді як Fe³⁺ займає половину з 32 октаедричних Впозицій. Інверсні структури шпінелі містять іони Fe³⁺, що займають тетраедричні позиції, а інші катіони металів займають октаедричні позиції. Складна структура шпінелі складається з М²⁺ і Fe^{3+,} які випадково займають тетраедричні та октаедричні позиції зі структурною формулою $(M^{2+}_{1-\lambda}Fe^{3+}_{\lambda})$ $(M^{2+}_{\lambda} Fe^{3+}_{2-\lambda}) O^{2-}_{4}$, де λ позначає ступінь інверсії. Коли структура змінюється, іони металу починають займати місце інверсії, і магнітна поведінка змінюється на феромагнетизм. Це перегрупування катіонів призводить до утворення двох магнітних підграток, що в подальшому призводить до зміни значення намагніченості фериту цинку.

ZnFe₂O₄ зазвичай має нормальну шпінельну структуру з міцними хімічними зв'язками, щільним укладанням атомів і хорошою стабільністю. У минулому кристалічна структура ZnFe₂O₄ вважалася складною структурою шпінелі (тобто (Zn²⁺_{1- λ}Fe^{3+ λ}) (Zn^{2+ λ}Fe³⁺_{2- λ})O²⁻⁴). В останні роки також була запропонована кристалічна структура, яка складається з однофазної суміші кристалів нормальної шпінелі та інверсної шпінелі.



Рис 1.1. Кристалічна структура шпінелі з різними структурами: (**A**) нормальна шпінель; (**Б**) інверсна шпінель; (**C**) складна шпінель

Як і у випадку з усіма шпінелевими феритами, ZnFe₂O₄ демонструє високу фотокаталітичну активність, його легко приготувати та відновити, тоді як Zn²⁺ значно покращує свої фоточутливі властивості, газочутливі властивості, властивості поглинання хвиль та антиоксидантну здатність. ZnFe₂O₄ має температуру Кюрі 375 °С і температуру Нееля -263 °С Твердість 55-65. Мікротвердість за Янгом і Мілменом 763-824 кг/мм² при навантаженні 100 гр. Отже, ZnFe₂O₄ є стабільним і демонструє відмінні парамагнітні властивості в звичайних процесах приготування (наприклад, гідротермальний синтез, зазвичай нижче 250°С) і робочих умовах (кімнатна температура, 20°С). Крім того, ZnFe₂O₄ має хорошу фотохімічну стабільність, високу пористість. ZnFe₂O₄ — типовий напівпровідник на основі заліза *n*-типу провідності, який має вільні електронні зони провідності з більшою енергією та заповнену електронами валентну зону з певною шириною забороненої зони. Коли енергія фотона перевищує ширину забороненої зони напівпровідника, електрони переміщуються з валентної зони в зону провідності (с-зона) напівпровідника, тоді як генеровані дірки залишаються у валентній зоні (и-зона), утворюючи електронно-діркові пари.

Метод спрей-піролізу є універсальною технікою для виробництва різних матеріалів у широкому діапазоні складу, розміру та морфології. Порошки, плівки та волокна можуть бути виготовлені за цією технологією. Виробництво тонких плівок за допомогою SPD вважається простим і недорогим методом, що дозволяє отримувати тонкі плівки з великою площею поверхні при низьких температурах.

1.2.Оптичні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄

1.2.1. Оптичні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄, отриманих методом спрей-піролізу

Оптичні властивості плівок ZnFe₂O₄, отриманих методом спрей-піролізу були детально вивчені в роботі [1]. Досліджено також вплив відпалу при різних температурах (400°C і 500°C протягом 2год.) на спектральні залежності оптичних коефіцієнтів. Спектри пропускання плівок ZnFe₂O₄ при різних температурах відпалу наведені на рис. 1.2



Рис.1.2. Спектри пропускання плівок ZnFe₂O₄ до та після відпалу.

Можна побачити, що пропускна здатність плівок зростала зі збільшенням довжини хвилі, щоб досягти найвищого значення у видимій та ближній інфрачервоній області в діапазоні довжин хвиль (600-900) нм для всіх плівок. Зазначено також, що процес відпалу не показав значних змін у пропусканні. Спектри поглинання плівок ZnFe₂O₄ при різних температурах відпалу наведені на рис. 1.3.

Зрозуміло, що поглинання зменшувалося зі збільшенням довжини хвилі для всіх плівок; також відзначено, що абсорбція зменшувалася зі збільшенням температури відпалу..



Рис.1.3. Спектри поглинання плівок ZnFe₂O₄ до та після відпалу

Для розрахунку коефіцієнта поглинання (а) можна використовувати таке співвідношення:

$$\alpha = 2.303 A / t(1.1)$$

де: *А* – поглинання; *t* –товщина плівок.

На рис. 1.4. показано залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотонів плівок $ZnFe_2O_4$ до та після відпалу. Результати показують, що коефіцієнт поглинання збільшується зі збільшенням енергії фотона для всіх плівок, Значення коефіцієнта поглинання є більшими ніж (10^4 см⁻¹) при високих фотонних енергіях, що свідчить про наявність прямого електронного переходу. Після процесу відпалу значення коефіцієнта поглинання зменшуються зі збільшенням температури відпалу, оскільки процес відпалу допомагає атомам розташуватися в правильному напрямку, що призводить до збільшення розміру зерен і, таким чином, до покращення кристалічної структури, а також процес відпалу. призводить до видалення точкових дефектів та зменшення густини дислокацій.



Рис.1.4. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання плівок ZnFe₂O₄ до та після відпалу.

Оптична ширина забороненої зони E_g для прямих оптичних переходів визначається класичним співвідношенням:

$$\alpha h v = B(h v - Eg)^2 \tag{1.2}$$

де: E_g — ширина забороненої зони плівок, B — константа, hv — енергія фотона. Значення оптичної енергії можна оцінити, побудувавши графік залежності (α hv)² від (hv), потім екстраполюючи пряму лінію від верхньої частини графіка до осі енергії фотона при значенні (αhv)² = 0 визначають оптичну ширину забороненої зони для плівки. Як видно з рис.1.5. для невідпалених плівок ZnFe₂O₄ значення величини E_g становило 2,6 eB.



Рис.1.5. Визначення ширини забороненої зони для невідпалених плівок.

1.2.2. Оптичні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄, отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення *а)оптичні спектри пропускання*

На рис. 1.5 зображено оптичний спектр пропускання як функція енергії фотона в діапазон довжин хвиль 350-2500 нм тонких плівок ZnFe₂O₄, нанесених на скляні підкладки в атмосфері аргону та кисню при кімнатній температурі. Плівки характеризуються сильним поглинання в області довжин хвиль менше 600 нм. Характерна для спектрів пропускання наявність максимумів і мінімумів є результатом інтерференції падаючої світлової хвилі на поверхнях повітря-плівка, плівка-підкладка і підкладка-повітря. Оптичне пропускання плівок, виготовлених в атмосфері O₂ становить 80% в області довжин хвиль більших ніж довжина краю поглинання та має більше значення, ніж для плівок, нанесена в атмосфері аргону.[2,3] Оптичні властивості плівок ZnFe₂O₄ охарактеризовано за такими параметрами, як показник заломлення (n), коефіцієнт екстинкції (k) і коефіцієнт поглинання (α).



Рис.1.6. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання тонких плівок Zn-фериту, нанесених при тиску: (**a**) 8 мТорр Ar, (**б**) 8 мТорр O₂, (**b**) 31 мТорр O₂.

б) показник заломлення

Значення показника заломлення *n* були розраховані на основі спектрів пропускання плівок. Типовий спектр пропускання при нормальному падінні світлової хвилі має дві спектральні області: область слабкого і середнього поглинання та область сильного поглинання (рис.1.6).В області слабкого та середнього поглинання, дійсна частина показника заломлення плівки *n*,в першому наближенні, може бути обчислена за таким виразом:

$$n = [N + \sqrt{N^2 - n_s^2}]^{1/2}$$
(1.3)

де

$$N = 2n_s \left[\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right] + \frac{n_s^2 + 1}{2},$$
 (1.4)

де T_M і T_m – максимум пропускання і відповідний мінімум на певній довжині хвилі, λ ; n_s – показник заломлення використаної підкладки (для скла n_s = 1,51).



Рис.1.7. Спектральна залежність показника заломлення тонких плівок Zn-фериту, нанесених при різних значеннях тиску аргону і кисню: (а) 8 мТорр Аr, (б) 8 мТорр О₂, (в) 18 мТорр О₂, (г) 27 мТорр О₂ і (д) 31 мТорр О₂

Рис. 1.7. показує спектральну залежність показника заломлення для плівок, нанесених у середовищах аргону і кисню. Значення показника заломлення істотно змінюється в області краю власного поглинання, де він зменшується зі збільшенням довжина хвилі. Показник заломлення плівок, нанесених в середовищі аргону вище, ніж у плівок, нанесених в середовищі кисню. З підвищенням тиску кисню він зменшується. Зі збільшенням тиску кисню плівки стають більш пористі, що призводить до зменшення показника заломлення. Відповідно до одно-осциляторної моделі Вемпла – ДіДоменіко (WD)[4], зв'язок між показником заломлення *n*, і енергією фотона *hv*, можна записати як:

$$n^{2}(h\nu) - 1 = \frac{E_{0}E_{d}}{E_{0}^{2} - (h\nu)^{2}}$$
(1.5)

де hv – енергія фотона, E_d – енергія дисперсії або сила осцилятора, а E_0 - енергія

осцилятора. Другий параметр можна співвіднести з оптичною шириною забороненої зони за емпіричною формулою $E_0 = 2E_g$.

Рис. 1.8 показує графік залежності $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(hv)^2$. Значення E_0 і E_d можуть бути визначені безпосередньо з нахилу прямолінійних залежностей $(n^2 - 1) = f(hv^2) - (E_0 E_d)^{-1}$ та їх екстраполяцією до перетину з вертикальною віссю $-E_0/E_d$.



Рис.1.8.Графіки $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(hv)^2$ з лінійними наближеннями для тонких плівок Zn фериту, отриманих при різних тисках аргону та кисню: (**a**) 8 мТорр Аг, (**б**) 8 мТорр О₂, (**в**) 18 мТорр О₂, (**г**) 27 мТорр О₂ і (**д**) 31 мТорр О₂

Оптична заборонена зона фериту цинку, отримана з WD-моделі, є прямою забороненою зоною. Розрахункові значення $E_g=3,8$ eB та 3,76 eB для плівок, нанесених при 8 мТорр тиску аргону та кисню відповідно. Ці результати є вище отриманих розрахункових значень 2,43 та 2,48 eB із співвідношення Таука.

У таблиці 1.2 наведені розрахункові значення параметрів осцилятора, E_0 , E_d разом із параметрами статичного показника заломлення, n(0), для $(hv) \rightarrow 0$, екстрапольоване з одного-осциляторноїмоделі (WD).Важливим досягненням моделі WD є те, що вона показує відношення енергії дисперсії E_d до інших фізичних параметрів матеріалу через емпіричну формулу $E_d = \beta N_c Z_a N_e$ (eB), де N_c — координаційне число найближчого катіону сусіднього аніона, Z_a -формальна хімічна валентність аніон, N_e — загальна кількість валентних

електронів на аніон, β – двозначна константа ($\beta_i = 0,26 \pm 0,03$ eB і $\beta_c = 0,37 \pm 0,04$ eB, для іонних і ковалентних сполук, відповідно).

Табл.1.1.

Назва	E_g	E_d	E_0	β	<i>n</i> (0)	k@
зразка	(eB)	(eB)	(eB)	(eB)		600×10 ⁻²
Z-Ar8	2.43	26.2	7.60	0.27	2.11	7.3
Z-08	2.48	24.6	7.52	0.26	2.06	5.9
Z-018	2.52	23.5	7.45	0.25	2.04	5.1
Z-027	2.54	22.4	7.16	0.23	2.01	5.7
Z-O31	2.61	22.9	7.40	0.24	2.02	4.5

Оптичні параметри тонких плівок Zn-фериту

в)коефіцієнти поглинання та екстинкції

Коефіцієнт поглинання (а) оцінювався за допомогою таких співвідношень[5]:

$$x = exp(-\alpha t), \ \alpha = -\frac{1}{t}ln[x]$$
(1.7)

де *t* – товщина плівки, а *x* – інтенсивність світлового пучка, що виходить з плівки товщиною *t*. В області слабкого та середнього поглинання параметр *x* визначається як:

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - n_s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - n_s^2)}$$
(1.8)

де

$$E_M = \frac{8n^2 n_s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2)$$
(1.9)

Коефіцієнт екстинції к був розрахований зі співвідношення:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \tag{1.10}$$

На рис. 1.9 показана залежність коефіцієнта екстинції (k) від довжини хвилі λ для тонких плівок, отриманих в різних технологічних умовах. На

коефіцієнт екстинції незначно впливає зміна робочого тиску кисню. Зрозуміло, що плівки нанесені при високому робочому тиску кисню, мали нижчий коефіцієнт екстинції (тобто більше пропускання), ніж ті, що осаджені при низькому тиску кисню.[6] Ймовірно, що така поведінка зумовлена вищою пористістю плівок, нанесених в середовищі кисню. Цей фактор відіграє значну роль у процесах оптичного поглинання. Зі збільшенням тиску кисню пропускна здатність плівок збільшується.



Рис.1.9. Зміна коефіцієнта екстинції (k) залежно від довжини хвилі для тонких плівок Zn-фериту, виготовлених при таких тисках аргону та кисню: (a) 8 мТорр Аr, (б) 8 мТорр О₂, (в) 18 мТорр О₂, (г) 27 мТорр О₂ та (д) 31 мТорр О₂.

г) оптична ширина забороненої зони

Оптичну ширину забороненої зони Eg для обох плівок можна оцінити за коефіцієнтом поглинання α , використовуючи співвідношення Таука[7,8], яке задається виразом

$$\alpha h v = A(h v - Eg)^q \tag{1.11}$$

де А — константа, що залежить від імовірності оптичного переходу,

(hv) – енергія падаючого фотона,

q – показник, що характеризує процес оптичного поглинання і теоретично дорівнює 2, 1/2, 3 або 3/2 для дозволеного непрямого, прямого, забороненого

непрямого і забороненого прямого електронного переходу відповідно залежно від природи електронного переходу, відповідального за поглинання квантів



світла.

Рис.1.10. Графіки $(\alpha hv)^2$ від енергії фотона hv для плівки Zn-фериту, отримані при: (**a**) 8 мТорр Аr, (**b**) 8 мТорр О₂, (**c**) 18 мТорр О₂, (**d**) 27 мТорр О₂ та (**e**) 31 мТорр О₂.

Оптична заборонена зона менша для плівок, нанесених під тиском Ar, ніж під тиском кисню при такому ж тиску газу. Вона збільшується зі збільшенням тиску кисню[9]. Це збільшення внаслідок підвищення стехіометрії та зменшення кисневих вакансій за рахунок підвищення тиску кисню.

1.3. Структурні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄ 1.3.1. Рентгенівський аналіз

На рис. 1.11 показано рентгенограми тонких плівок ZnFe₂O₄, отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення під тиском чистого Ar та різного тиску кисню.

Аналіз рентгенограм був проведений відповідно до структури кубічної шпінелі, в якій кристалізуються Zn-ферити. Три основні піки спостерігалися з

орієнтацією вздовж напрямків (311), (400) і (511) у всіх плівках. Використовуючи закон Брегга, було розраховано міжплощинну відстань d(311). Параметр гратки, *a*, було розраховано за допомогою $a = \sqrt{11d}(311)$ наведено в



таблиці 1.2.

Рис 1.11. Рентгенограми ZnFe₂O₄: (**a**), зразок порошку та тонкі плівки, нанесені при тиску: (**б**) 8 мТорр Аг, (**в**) 8 мТорр О₂,(**г**) 18 мТорр О₂, (**д**) 27 мТорр О₂ та (**e**) 31 мТорр О₂

Параметр гратки вищий для плівки, нанесеної при нижчому тиску, і зменшується зі збільшенням тиску. При нижчому тиску (8 мТорр) дифракційні піки є широкими та трохи зміщеними в бік меншого кута порівняно зі спектрами для об'ємного Zn-феритового порошку. Зсув більше для плівок, отриманих під тиском аргону. Це можна пояснити внутрішніми напруженнями, спричиненими захопленими атомами Ar у плівці, та їх подальшим впливом на взаємодію між зернами та підкладкою. Піковий зсув XRD для плівок, осаджених в атмосфері кисню, менший і зменшується зі збільшенням тиску кисню. Піки XRD-спектрів для плівок, нанесених при тиску 31 мТорр, дуже близькі до відповідних положень піків об'ємного порошку Zn-фериту (рис.1.11.), що вказує на значно нижчі напруження в цих плівках. Середній розмір кристалітів (*D*) плівок оцінювали за даними XRD за допомогою

формули Шеррера[10] $D = \frac{0.9\lambda}{\beta} \cos \theta$, де λ (1,54056Å) — довжина хвилі використаного рентгенівського випромінювання, β — розширення дифракційної лінії, виміряне на половині максимуму інтенсивності в радіанах, а θ — кут дифракції. Значення розміру кристалітів як функції тиску газу в камері наведено в таблиці 1.2.

Таблиця1.2.

Структурні параметри плівок, нанесених у середовищах Ar та O₂. t₁ і t₂ відносяться до товщини плівки, оціненої на основі профілометра і оптичного спектра пропускання відповідно.

Зразок	Тиск	RMS	Розмір	Розмір	Парамер	t_1	t ₂
	(mTorr)	(nm)	зерен	кристалу	решітки	(nm)	(nm)
			(nm)	(nm)	(Å)		
Z-Ar8	8	4.2	55	11±2	8.68	420	450
Z-08	8	1.7	70	11±2	8.55	300	320
Z-018	18	2.3	66	13±2	8.53	280	265
Z-027	27	2.7	60	15±2	8.46	240	250
Z-O31	31	2.6	72	15±2	8.45	200	230

Розмір кристалітів менший для плівок, нанесених під тиском аргону або кисню 8 мТор. Спостерігається невелике збільшення розміру кристалітів зі збільшенням тиску кисню.

1.3.2. Морфологія поверхні тонких плівок ZnFe₂O₄

Морфологію поверхні тонких плівок Zn-фериту аналізували в безконтактному режимі роботи атомно-силового мікроскопа (ACM). Рис. 1.12 відображає ACM зображення поверхні плівок Zn-фериту, вирощених на

скляних підкладках при 8 мТорр Ar і 8–31 мТорр О₂. Можна побачити, що рельєф феритових плівок залежить від типу і тиску використовуваного газу.



Рис.1.12. АСМ-зображення тонких плівок ZnFe₂O₄, осаджених при тиску: (**a**) 8 мТорр Аг, (**b**) 8 мТорр О₂, (**c**) 27 мТорр О₂ та (**d**) 31 мТорр О₂.

Плівка депонована під тиском газу Ar демонструє щільну мікроструктуру порівняно з тими, що отримуються в середовищі О₂. Середньоквадратичні розміри зерен наведені в таблиці 1.2. Збільшення шорсткості узгоджується зі збільшенням кристалічності за допомогою кисню під час осадження. Цей результат підтверджується XRD дослідженнями, як показано на рис. 1.11.

Плівка, нанесена під тиском Ar показує вищі середньоквадратичні значення порівняно з плівками, отриманими в кисневому середовищі. Середньо квадратична шорсткість збільшилася з 1,7 до 2,7 нм. Це пов'язано з варіаціями розподілу кутів падіння та енергії атомів, що осідають, при низькому і високому тиску осадження[11]. При низькому тиску осадження мало зіткнень відбувається всередині плазми; тому кути мають тенденцію бути близькими до нормальних і енергія бомбардування немає тенденції бути високою. Висока поверхні шару і таким чином, до вищої щільності плівки. Проте збільшений тиск кисню призводить до фокусування викинутих частинок на невеликій площі, що призводить до збільшення кількості зіткнень, що відбуваються в просторі між частинками та підкладкою, що призводить до збільшення кута падіння частинок. Це призводить до утворення кластерів і пустот всередині зростаючого шару плівки, що робить плівки пористими. Збільшення шорсткості поверхні можна пояснити утворення кластерів із порожнинами між ними через зміну розподілу кутів падіння і енергії атомів при низькому і високому тиску газу.

1.4. Електричні властивості тонких плівок ZnFe₂O₄

Проведений в роботі [12] аналіз електричних властивостей тонких плівок ZnFe₂O₄, отриманих різними методами, показав, їх високий опір та, відповідно, низьку провідність (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3. Значення діелектричної проникності та питомої електропровідності тонких плівок Zn1xMnxFe2O4, отриманих різними методами при *T*=300K.

Композити	Метод	Діелектрична	Електропровідність,
	виготовлення	постійна, є	σ, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
ZnFe2O4	сольвотермічний	5-10	10-5-10-4
ZnFe2O4:Er3	співосадження	2-20	_
ZnFe2O4	твердо-тільна	10-100	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
	реакція		
ZnFe2O4	спрей-піроліз	9,8-11,4	10-9-10-4
Zn1-	золь-гель	0,1-10 ⁶	5.3.10-4-8.12.10-3
xMnxFe2O4			

Крім цього, у цитованій роботі [12] проведені досить детальні дослідження електричних властивостей плівок ZnFe₂O₄ та твердих розчинів на їх основі Zn₁. _xMn_xFe₂O₄ (x=0, 0,02 та 0,04) в широкому інтервалі температур. Встановлено,

що температурна залежність питомої електропровідності добре описується наступним співвідношенням:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),\tag{1.10}$$

де: σ_0 -постійна, яка не залежить від температури; ΔE – енергія активації провідності носіїв заряду: *k*-постійна Больцмана. Провідність плівок зростає з експоненційним ростом температури за законом. шо вказує на ïx напівпровідникові властивості (рис. 1.13). Як видно з рис.1.13, побудовані в координатах $log \sigma = f(10^3/T)$ температурні залежності питомої електропровідності плівок з різним значенням х апроксимуються прямими лініями. При цьому, для зразків з x=0 спостерігається область провідності з одним нахилом, для зразків з x=0,02 – з двома нахилами, для зразків x=0,04 – з трьома нахилами. Значення енергії активації ΔE , отримане для всіх зразків, було значно нижчим за (таблиця ïχ забороненої 1.4). половину зони Таким чином, величина енергії активації показує, що провідність у зразках зумовлена наявністю різних типів точкових дефектів.



Рис. 1.13. Температурна залежність питомої електропровідності для плівок Zn_{1-x}Mn_xFe₂O₄ з різним значенням *x*: (a) –*x*=0; (b)–*x*=0,02; (c)–*x*=0,04.

Зразок	Енергія ан	Питома електро-		
	R-1	R-2	R-3	500°С, Ом ⁻¹ · см ⁻¹
ZnFe ₂ O ₄	0,87	_	_	3,17.10-3
Zn _{0,98} Mn _{0,02} Fe ₂ O ₄	0,45	0,74	_	8,12· 10 ⁻³
Zn _{0,96} Mn _{0,04} Fe ₂ O ₄	0,63	1,01	0,29	5,3.10-4

Енергія активації в різних діапазонах температур та питома провідність тонких плівок ZnFe₂O₄ та Zn_{1-x} Mn_xFe₂O₄

Основними дефектами у досліджуваних зразках є вакансії кисню V_0^{-2} та дипольні дефекти V_0^{-2} - $2Fe^{+2}$.

1.5. Фізичні властивості телуриду кадмію

1.5.1.Кристалічна структура та хімічний зв'язок

CdTe має кубічну структуру цинкової обманки, бінарний аналог алмазної структури. У цій структурі кожен атом тетраедрично координований з чотирма найближчими сусідами іншого елемента. Гексагональна вюрцитна структура ZnO, CdS, CdSe, i ZnS вище температури переходу також виявляє тетраедричну координацію, яка характерна для сполук із достатньою мірою ковалентного зв'язге. Іонність CdTe за Філіпсом становить 0,717, найвища для будь-яких сполук з цинковою обманкою або структуру вюрциту при кімнатній температурі. Таким чином, всі сполуки цього типу мають іонність менше 0,785, значення, обране Філліпсом як порогова іонність, вище якого бінарні сполуки є достатньо іонними щоб мати октаедрично координовану структуру кам'яної солі. На рисунку 1.14 відтворено модель структури цинкової обманки, в якій атоми одного елемента представлені чорними сферами, а атоми іншого елемента – білими сферами. Модель ілюструє тетраедричну конфігурацію найближчих сусідів навколо кожного атома. Це також свідчить про те, що існує два типи площин, які чергуються одна з одною та повністю складаються з атомів різних хімічних елементів. [13]Площини (110) містять однакову кількість атомів двох видів.



Рис.1.14. Модель структури цинкової обманки

Як показує модель, у якій верхній шар складається з чорних сфер, а найнижчий шар з білих сфер, поверхні (110)-орієнтованого зразка є площинами двох протилежних типів, так що одна поверхня зразка CdTe з такою орієнтацією складається з атомів Cd, а інша – атомів Te. За домовленістю поверхні, що складаються з атомів II групи, позначаються як A поверхні, а ті, що складаються з атомів групи VI як B поверхні. Ці два типи поверхонь досить сильно відрізняються за хімічними властивостями, як показано на рис. 1.15, на якому приведені мікрофотографії поверхонь CdTe після травлення в розчині, що містить азотну кислоту, нітрат срібла і дихромат калію.



Рис.1.15. Травлення на поверхні CdTe. Зліва: А поверхня ; праворуч: поверхня В

Ямки на обох поверхнях мають форму трикутників. На поверхні А (показано ліворуч) є пірамідальні або конічні ямки травлення, тоді як на поверхні В (показано праворуч) ямки травлення мають плоске дно. Стабільною кристалічною структурою CdTe є цинкова обманка, яка завжди спостерігається для об'ємних кристалічних зразків при атмосферному тиску. Тонкі плівки, що містять різні пропорції вюрцитної фази, можна отримати шляхом вакуумного осадження. Значення перехідного тиску становить 35 кбар[14,15]. Зміна електричного опору з тиском, показано на рис. 1.16.



Рис.1.16. Електричний опір CdTe від зростання і зниження тиску

Плівки з чистою структуру вюрциту отримують осадженням на нагрітих підкладках, коли CdTe та металевий Cd спільно випаровується в середовищі Ar. При високому тиску форма цинкової обманки CdTe перетворюється на структуру кам'яної солі.

Постійні гратки сполук II-VI стабільні при кімнатній температурі та атмосферному тиску вказані у таблиці 1.5 разом із відсотковими відмінностями в сталій гратки між CdTe і сполуками зі структурою цинкової обманки та вюрциту. Найбільший ймовірне значення постійної решітки CdTe становить 6,481 Á[16].

Структура	Іонність	Стала	Невідповідність	Енергетичний
	Філіпса	Решітки	решітки CdTe	проміжок
		(Å)	(%)	(eB)
ZnO	0.616	<i>a</i> = 3.25	-29.1	3.435
		c = 5.207		
ZnS	0.623	5.409	-16.5	3.839
ZnSe	0.630	5.669	-12.5	3.912
ZnTe	0.609	6.103	-5.8	2.818
CdO	0.785	4.695		2.391
CdS	0.685	<i>a</i> = 4.137	-9.7	2.583
		c = 6.716		
CdSe	0.699	<i>a</i> = 4.298	-6.2	1.841
		c = 7.016		
CdTe	0.717	6.481		1.606
HgO		<i>a</i> = 6.612		
		b = 5.520		
		c = 3.521		
HgS	0.79	<i>a</i> = 4.146		2.090
		<i>c</i> = 9.497		
HgSe	0.68	6.085	-6.1	Напівметал
HgTe	0.65	6.460	-0.3	Напівметал

Фізичні властивості сполук IIA-VIB

Телурид кадмію має найбільшу постійну гратки серед сполук II-VI. Оскільки різниця між константами для CdTe і HgTe лише 0,3 %, високоякісні епітаксійні шари твердих розчинів Hg_{1-x}Cd_xTe, що знаходяться у всьому діапазоні складу сплаву отримують на підкладинках CdTe[17]. Структурні властивості CdTe при 300 К наведено в таблиці 1.6. Кристали цілком легко можуть сколюватися. Значення, указане для найкоротшої відстань CdTe, 2,806 À, було розраховане на припущеннях, що CdTe має ідеальну структуру 3i шинкової обманки[18]. структурно-факторного аналізу виміряної інтенсивності рентгенівських дифракційних ліній можна зробив висновок, що атоми Cd зміщені від їх ідеальних позицій, так що кожен атом Cd знаходиться на відстані 2,775 À від трьох сусідніх атомів Те і 2,908 À від четвертого атома.

Кристалічна структура	Цинкова обманка		
Просторова група	F443m		
Площина спайсності	{110}		
Молекул на елементарну комірку	4		
Молекулярна маса (г)	240.00		
Стала решітки (Å)	6.481		
Найкоротша відстань Cd - Te (Å)	2.806		
Молярний об'єм (см ³)	40.99		
Концентрація Cd (см-3)	$1.469*10^{22}$		
Рентгенывська щільність (см-3)	5.855		

Структурні властивості CdTe при 300К

1.5.2. Основні типи поглинання електромагнітного випромінювання в CdTe

Розглянемо взаємодію CdTe з електромагнітним випромінюванням. На рис. 1.17 приведені спектральні залежності коефіцієнтів поглинання[19] γ - променів, розрахованих для CdTe, Ge i Si в діапазоні енергії фотонів від 20 до 2000 кеВ. Для Si близько до 30 кеВ і для CdTe i Ge приблизно до 100 кеВ, повне поглинання визначається фотоефектом. Коефіцієнт поглинання має найбільше значення для CdTe, оскільки він має найвищий атомний номер рівний, в середньому, 50, порівняно з 32 для Ge i 14 для Si.

Зі збільшенням енергії, вплив фотоефекта зменшується, внаслідок комптонівського розсіювання, яке стає все більш важливим і зрештою домінуючим. Гамма-промені, внаслідок комптонівського розсіювання можуть генерувати носії за допомогою фотоелектричного ефекту[20].



Рис.1.17. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання гамма-променів для CdTe, Ge та Si

Взаємодія оптичних фотонів із напівпровідником, на відміну від іонізуючого випромінювання високої енергії, визначається електронними і механічними властивостями напівпровідника. Можна виділити три основні типи поглинання енергії фотонів з різними характерними механізмами. Основним є сильне поглинання, яке приводить до збудження електронів з валентної зони в зону провідності. Таке поглинання відбувається за енергії фотонів $hv \ge E_g$ і характеризується значною інтенсивністю, при цьому коефіцієнт поглинання перевищує 10^4 см⁻¹ Для фотонів з енергією меншою ніж E_g спостерігається домішкове поглинання, зумовлене поглинанням квантів світла фотонів точковими дефектами, енергетичні рівні яких розміщені в забороненій зоні напівпровідника. В спектральній області з $hv < E_g$ поглинання фотонів може відбуватися внаслідок взаємодії з вільними носіями заряду – електронами і дірками. Крім цього, в інфрачервоній області спектра має місце поглинання квантів світла внаслідок взаємодії з фононами (кванти теплових коливань кристалічної гратки).

На рис. 1.18 показана зона структура енергетичних зон CdTe, розрахована емпіричним методом псевдопотенціалу. Як і в інших напівпровідниках II-VI зі структурою цинкової обманки або вюрциту, найнижчий край зони провідності та найвищий край валентної зони знаходяться в точці *Г*, тому CdTe є прямозонним напівпровідником.



Рис.1.18. Розрахована енергетична зонна структура CdTe

Ширина забороненої зони становить 1,606 еВ при температурах рідкого гелію, а спін-орбітальне розщеплення між валентними зонами в точці Г становить 0,91 eB. Друга найнижча смуга провідності розташована в точці *L* на 1,35 eB вище найнижчої. Ширина забороненої зони CdTe є найменшою порівняно з іншими сполуками AIIBVI, крім HgSe і HgTe, які є напівметалами з або, можливо, негативною енергетичною зоною[21]. Для нульовою напівпровідника коефіцієнт прямозонного оптичного поглинання різко зменшується, коли енергія фотона стає меншою ніж E_{g} . На рис.1.19 приведено спектральні залежності коефіцієнта поглинання в області краю власного поглинання, при різних температурах для механічно та хімічно полірованих зразків монокристалів телуриду кадмію.

Ці результати показують, що механічні пошкодження значно зменшують коефіцієнти поглинання і призводять до помітного викривлення краю поглинання. Ймовірно, цей ефект пояснює, чому перші дослідники інтерпретували свої дані як докази непрямої енергетичної зони в CdTe. Рисунок 1.19, також показує, що E_{e} для CdTe зменшується при підвищенні температури, більшості температурна залежність характерною яка для € напівпровідників[22]..





Дослідження спектрів поглинання показують[23,24], що при підвищенні температури до рідкого гелію величина E_g знижується дуже повільно приблизно до 20 К, потім починає зменшуватися швидше, а між 80 і 150 К лінійно зменшується зі швидкістю - 3,5 · 10⁻⁴ eB· K⁻¹. Згідно з теоретичними розрахунками[25], ширина забороненої зони 1,52 eB є дуже близькою до значення, яке потенційно може дати максимально можливу ефективність для перетворення сонячної енергії випромінювання в електричну енергію за допомогою фотоперетворювача.

На рис.1.20 наведено дані для поглинання вільними носіями як функції довжини хвилі λ , виміряні при 300 К для монокристалічних зразків *n*-типу з концентрацією електронів від 3,6 · 10¹⁶ до 1,8 · 10¹⁸ см⁻³. Для даної концентрації, коефіцієнт поглинання демонструє залежність, характерну для внутрішньо

зонного поглинання, зі значеннями λ^m , значення показника ступеня *m* змінюється в діапазоні від 2,7 до 3,4.



Рис.1.20. Поглинання вільними носіями CdTe *n*-типу при t 300

Поперечний переріз поглинання при довжині хвилі 10,6 μ m, становить 1,0 ·10⁻¹⁶см² для зразка з найменшою концентрацією і збільшується до 3,5 · 10⁻¹⁶ см² для зразка з найвищою концентрацією. Отримано дуже хорошу теоретичну відповідність, без використання будь-яких наближень параметрів до даних для концентрацій 1,4 ·10¹⁷см⁻³ і нижче. За підрахунками, при цій концентрації носіїв заряду переважаючим механізмом розсіювання є розсіювання на оптичних фононах, тоді як розсіювання на іонізованих домішках робить дуже невеликий внесок. Оптичне поглинання зразків CdTe *p*-типу провідності були виміряні при енергії фотонів, менші за E_g .

Рис. 1.21 показує результати для нелегованого зразка, вирощеного у присутності надлишку Те, який мав концентрацію дірок 3,2 · 10¹⁶ см⁻³ при 300 К, що зменшується на кілька порядків при охолодженні до 80 К. Пік поглинання приблизно при 0,2 еВ, що не сильно залежить від температури, пояснюється переходами електронів з валентної зони на акцепторний рівень, тоді як залежне від температури поглинання при нижчій енергії фотонів пояснюється поглинанням вільними носіями заряду. При кімнатній температурі

переріз поглинання при 10,6 µm (0,12 eB) становить приблизно 3 ·10⁻¹⁶ см². У зразках, легованих фосфором, спостерігаються піки поглинання при 0,07 та 1,07 eB. Для досить малих енергій фотонів оптичне поглинання за рахунок їх взаємодії з граткою стає значним.



Рис.1.21.Оптичне поглинання CdTe *p*-типу провідності в s довжини хвилі

РОЗДІЛ 2. Експериментальна частина

2.1. Технологічні основи виготовлення гетероструктур

ZnFe₂O₄/n-CdTe

Для виготовлення гетероструктур ZnFe₂O₄ / n-CdTe використовували сколоті з монокристалічних частин злитка CdTe плоско паралельні пластинки. Кристали телуриду кадмію були вирощені вертикальним методом Бріджмена під тиском парів кадмію. Рівноважні параметри кристалів CdTe при T = 295K становили: питома електропровідність $\sigma = 5,6$ Om⁻¹·cm⁻¹, концентрація електронів *n* та їх холлівська рухливість $n=3,6\cdot10^{16}$ см⁻³ та $\mu_{H}= 980$ см²·B⁻¹·c⁻¹ відповідно.

розпилювальний піроліз

Основний принцип техніки розпилювального піролізу полягає в піролітичному розкладанні солей, які складаються з матеріалу мішені осадження (рис. 2.1). Кожна розпилена крапля піддається піролітичному розкладанню та утворює продукт із одного кристаліту або кластера кристалітів, коли крапля контактує з поверхнею гарячої підкладки. Під час процесу випаровуються побічні продукти та розчинники.



Рис.2.1. Схема техніки розпилювального піролізу

Гаряча підкладка забезпечує теплову енергію для крапель, і через це відбувається термічне розкладання. Після термічного розкладання відбувається рекомбінація складових елементів з подальшим спіканням і кристалізацією кластерів кристалітів, і врешті-решт утворюється плівка цільового матеріалу.

Цей метод використовувався для осадження щільних і пористих плівок на різні підкладки, такі як скло, кераміка та метали. Розпилювальний піроліз є простим і відносно економічно ефективним способом обробки, будучи безвакуумною технікою, необхідною для одержання плівок будь-якого складу. Ця технологія створює плівки великої площі з високою якістю і рівномірною товщиною. Для цього не потрібні якісні субстрати та хімікати. Розпилювальний піроліз використовується протягом кількох десятиліть у скляній промисловості та у виробництві сонячних батарей. Властивості плівки можна легко контролювати в широкому діапазоні умов ШЛЯХОМ зміни параметрів розпилення, таких як температура підкладки, тиск повітряного потоку та молярність розчину прекурсора. Основною перевагою цієї техніки є те, що вона працює при помірних температурах (100-500°С) і створює плівки навіть на підкладках низької якості. Він пропонує простий спосіб легування плівок будьякими елементами в будь-якій пропорції, додаючи їх у тій чи іншій формі до розчину для розпилення. Він також може створювати багатошарові плівки, змінюючи склад спрею під час процесу. Однак цей метод також має недоліки, плівок i3 більшим розміром такі як нерівномірність зерна через неконтрольований розмір крапель спрею, втрату розчину та низьку швидкість осадження. Спрей-піроліз не потребує високоякісних підкладок або високого вакууму. Ці характеристики дозволили використовувати його для промислового застосування, оскільки масштаб продукту з покриттям можна легко збільшити.

Для виготовлення методом спрей-піролізу плівок $ZnFe_2O_4$ використовувалися солі двохлористого цинку $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$ і три хлористого заліза FeCl₃ · 6H₂O. З цих солей готувалися з концентрацією 0,1 M розчини у дистильованій воді. Приготовані розчини змішувалися у співвідношенні об'ємів згідно формули плівки ZnFe₂O₄ тобто цинку у два рази менше ніж заліза. Як правило, змішувалися 25 мл розчину ZnCl₂ · 6H₂O і 50 мл розчину FeCl₃ · 6H₂O. Молярні маси солей:

Для приготування 200 мл розчинів з концентрацією 0,1 М вибирали маси солей:

Змішані розчини солей заливалися у пульверизатор. Місткість об'єму пульверизатора близько 25 мл. Розпорошувалося для виготовлення плівки близько 40-50 мл розчину. При такій кількості, за даними вимірювання товщини плівки ZnFe2O4 на МИИ-4 утворювалася плівка товщиною близько 0,3 мкм. Плівки вирощували на підкладках телуриду кадмію.

2.2. Експериментальні результати та їх обговорення

Виміряні при температурах T = 289 К до T = 346 К вольт-амперні характеристики ізотипних гетеропереходів *n*-ZnFe₂O₄ / *n*-CdTe показані на рис.2.2. Визначений коефіцієнт випрямлення при T=289К та напрузі|V| = 1,5 В становить 5,2 · 10⁴, що свідчить про хороші діодні властивості досліджуваних структур. Пряме зміщення гетеропереходу, яке характеризується різким збільшення струму при відповідному значенні напруги, спостерігається при від'ємному потенціалі на телуриді кадмію. Це свідчить про те, що вбудоване електричне поле у виготовленій структурі утворюється у приконтактній області *n*-CdTe і зумовлене нескомпенсованим позитивним зарядом донорів.

Екстраполяцією лінійних ділянок залежностей I = f(V) в області прямих зміщень до вісі напруг проведена оцінка вбудованого потенціалу $q\varphi_k \approx 1,0$ еВ. Отримане значення добре корелює з визначеним за різницею термодинамічних робіт виходу електронів $\Delta A=0,9$ еВ з *n*-CdTe (A=4,38еВ [1]) та *n*-ZnFe₂O₄ (A = 5.28 еВ [2]). Оскільки, ширина забороненої зони CdTe при кімнатній температурі $E_g \approx 1.5$ eV, а значення $q\varphi_k \approx 1,0$ eV, то це означає що в приповерхневій області телуриду кадмію виникає інверсний шар з дірковою провідністю. В цій області рівень Фермі буде значно ближче розміщений (E_{f} - $E_{v}\approx 0,5$ eB) до краю валентної зони.



Рис.2.2. Вольт-амперні характеристики ізотипних гетероструктур *n*-ZnFe₂O₄/*n*-CdTепри температурах від T = 289 К до T = 346 К. На вставках –залежності висоти потенціального бар'єра $q\varphi_k$ і послідовного опору R_S гетеропереходів.

Визначений з температурної залежності величини *дφ*_kтемпературний коефіцієнт зміни значення вбудованого потенціалу становить $d(q\varphi_k)/dT = -3.2$ ·10³eB/К (рис.2.2. вставка), що, практично, на порядок більше ніж температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони CdTed(E_g)/dT= -4,0 $\cdot 10^{-4} eB/K$. відмінність Така ефективної густини пояснюється зміною енергетичних станів у зоні провідності та валентній зоні напівпровідника, а також концентрації носіїв заряду при підвищенні температури [3].

Величину послідовного опору R_s гетеропереходу *n*-ZnFe₂O₄ / *n*-CdTe, визначали за лінійними ділянками прямих гілок ВАХ при різних температурах. Побудована залежність R_s від температури $lnR_s = f(10^3/T)$ (рис.2.2. вставка) свідчить про її напівпровідниковий характер, що дає можливість знайти енергію активації E_A , яка визначає температурну залежність рівноважної електричної провідності складових структури. Встановлений послідовний опір структури R_s показує високі значення – при T=295 К $R_s = 1,1\cdot10^3$ Oм, що не узгоджується з опором низькоомної бази. Якщо з врахуванням геометричних розмірів плоско паралельної пластинки телуриду кадмію її питомий опір становить ρ = 0,18 Ом·см, то для плівки фериту цинку $\rho \approx 10^6$ Ом·см. Отримане значення величини ρ дляZnFe₂O₄ добре узгоджується з результатами багатьох літературних джерел, у яких досліджуються електричні властивості вказаних плівок, отриманих різними технологічними методами, враховуючи і метод спрей-піролізу [4]. Оскільки послідовний опір структури визначається опором плівки, то отримана за нахилом залежності $lnR_s = f(10^3/T)$ величина енергії активації температурної зміни опору структури E_A = 0,05 eB, визначає електричні властивості фериту цинку. Зважаючи на високий опір плівки ZnFe₂O₄, встановлене значення E_A можна інтерпретувати, як висоту міжзеренних потенціальних бар'єрів.

Для визначення механізмів струмопереносу при прямих зміщеннях у гетеропереходах n-ZnFe₂O₄ / n-CdTe залежності I=f(V) були побудовані у напівлогарифмічному масштабі (рис.2.3, рис.2.4).



Рис.2.3. Прямі гілки ВАХ гетеропереходів n-ZnFe₂O₄/n-CdTeв інтервалі напруг 3kT/q < V < 0.3V при різних температурах (T=289-346 K). На вставці-температурна залежність lnI_0 при V = 0.

На вказаних графіках спостерігаються дві прямолінійні ділянки з різним кутом нахилу до вісі напруг, що свідчить про наявність двох механізмів проходження струму крізь потенціальний бар'єр, які проявляються в різному інтервалі прямих зміщень.

В області додатних напруг 3kT/q < V < 0.3V, визначений за кутом нахилу прямолінійних ділянок lnI = f(V) коефіцієнт неідеальності $A \approx 3,0$, що перевищує значення величини A=2, яке є характерним для рекомбінаційних процесів. Найбільш імовірно, що зменшення приросту струму з напругою в цій області прямих зміщень, зумовлено захопленням інжектованих в область переходу електронів глибокими пастками (зважаючи на розміщення рівня Фермі в цій області). Підтвердженням є знайдене з температурної залежності $lnI_0 = f(10^3/T)$ значення енергії активації такого процесу $\Delta E=0,56$ eB, що визначає розміщення енергетичних рівнів глибоких пасток у забороненій зоні CdTe.

В інтервалі прямих зміщень 0.3V < V < 0,7 V струм крізь потенціальний бар'єр гетеропереходів *n*-ZnFe₂O₄/*n*-CdTe має рекомбінаційний характер, оскільки величина A=2.



Рис.2.4. ВАХ ізотипних гетеропереходів n-ZnFe₂O₄/n-CdTe в інтервалі прямих зміщень 0.3V< V < 0,7 V. На вставці – температурна залежність рекомбінаційного струму при V=0.

Залежність рекомбінаційного струму від величини зовнішнього зміщення описується виразом [5]:

$$I(V) = I_s \left(e^{-\frac{qV}{2kT}} - 1 \right), \tag{2.1}$$

_{де:} I_s – струм насичення, температурна залежність якого визначається множником $e^{-E_g/2kT}$ у випадку розміщення рекомбінаційного рівня в області середини забороненої зони напівпровідника, та $e^{-\Delta E/kT}$, коли рекомбінаційний рівень зміщений до краю дозволеної зони (ΔE – енергія іонізації рівня).

Визначене зі залежності $lnI_s = f(10^3/T)$ (рис.2.4. вставка) значення енергії активації ΔE становило 1.04 еВ, що в сумі з енергією рівня глибоких пасток ΔE =0,56 еВ дорівнює 1,6 еВ та співпадає зі значенням ширини забороненої зони CdTe при T=0,K.

Отже, ВАХ гетеропереходів *n*-ZnFe₂O₄ / *n*-CdTe в області прямих зміщень визначаються захопленням інжектованих електронів глибокими пастками, розміщеними в області просторового заряду гетеропереходу, енергетичний рівень яких розміщений на відстані ΔE =0,56 eB від дна зони провідності E_c телуриду кадмію. При підвищенні напруги, вказаний енергетичний рівень захоплює дірки з валентної зони, тобто є глибоким рівнем, через який відбувається рекомбінація носіїв заряду. Визначене значення ΔE =0,56 eB, близьке до глибини залягання власного акцепторного дефекта V_{Cd}⁻² – ΔE =0,6 eB [6], який може проявлятися в інверсному шарі CdTe.



Рис.2.5. Лінійна залежність зворотного струму від напруги у координатах $I_{gn} = f((\varphi_{\kappa} - V)^{1/2})$. На вставці – температурна залежність I_{gn} при V = 1,0 В.

При зворотних зміщеннях у досить широкому діапазоні напруг – 6.0 V<V< – 3kT/q залежність I = f(V) для ізотипного гетеропереходу n-ZnFe₂O₄ / n-CdTe вказує на генераційний механізм струмоутворення, що підтверджується значною залежністю величини струму від температури(рис.2.5).

Лінеаризація ВАХ зворотного струму спостерігається в координатах $I_{gn} = f(\varphi_{\kappa} - V)^{1/2})$, що відповідає виразу [5]:

$$I_{gn}(V) = \frac{qn_i d}{\tau} = \frac{n_i}{\tau} \sqrt{\frac{2q\varepsilon_0 \varepsilon}{N_d} (\varphi_{\kappa} - V)}, \qquad (2.2)$$

де n_i – власна концентрація носіїв заряду в *n*-CdTe, *d* – товщина області просторового заряду, τ – ефективний час життя носіїв заряду у цій області, N_d – концентрація донорних центрів. З температурної залежності зворотного струму, значення якого визначали при постійній напрузі (V=1,0B) було встановлено енергію іонізації рівня ΔE , з якого відбувається генерація носіїв заряду ΔE =0,53 еВ. Отримане значення, практично, співпадає з визначеним при аналізі прямих гілок ВАХ. Таким чином, зворотний струм формується електронами, які генеруються у зоні провідності *n*-CdTe з рівня ΔE =0,53 еВ у збідненій області гетеропереходу, з подальшим їх переміщенням у об'ємну частину базового матеріалу.

Для вольт-фарадних характеристик (ВФХ) гетеропереходу *n*-ZnFe₂O₄/*n*-CdTe у частотному діапазоні сигналу вимірювання від 20 кГц до 50 кГц при зворотних напругах спостерігається характерна для структури, яка містить високоомну область, ділянка *A*(рис.2.6) із не залежною від напруги ємністю *Ci*, яка відповідає ємності плівки ZnFe₂O₄, що має високий опір.

У вказаному випадку вимірювана ємність структури C визначається дифузійною ємністю області просторового заряду гетеропереходу C_D та ємністю високоомної плівки ZnFe2O4 C_i [7].При послідовному включенні ємностей C_DiC_i $1/C = 1/C_D + 1/C_i$. (2.3)



Рис.2.6. Вольт-фарадні характеристики гетеропереходу *n*-ZnFe2O4/*n*-CdTe (20 кГц <*f*< 50 кГц)

Загальна ємність системи *C* буде визначатися меншою ємністю. Оскільки дифузійна ємність при зворотних зміщеннях має досить велике значення і $C_D >> C_i$, то $C \approx C_i$, яка від напруги не залежить. В області прямих напруг загальна ємність системи *C*, визначається, в основному, зарядом інверсійного шару та дифузійною ємністю гетеропереходу. На ділянці В (рис.2.6) загальна ємність *C* буде рівною ємності інверсного шару, заряд якого зменшується внаслідок спрямляння зон в області переходу. Зростання загальної ємності на ділянці *C* зумовлене звуженням області просторового заряду електричного переходу. При напругах, що перевищують значення контактної різниці потенціалів $V > \phi_k$, провідність структури зростає і ємність зменшується (ділянка *D*на рис.2.6). Як видно з рис.2.6, максимум на ділянках *C* і *D* проявляється при $V \approx 0.9$ B, що, практично, співпадає зі значенням ϕ_k , отриманим з аналізу прямих гілок ВАХ.

Висновки

1.Нанесенням тонких плівок ZnFe₂O₄ методом спрей-піролізу на поверхню кристалічного *n*-CdTe виготовлені ізотипні гетеропереходи *n*-ZnFe₂O₄/*n*-CdTe з коефіцієнтом випрямлення струму 5,2 \cdot 10⁴ (T=289K, |V| = 1,5 B).

2.Випрямляючі властивості гетеропереходів n-ZnFe₂O₄/n-CdTe визначаються енергетичним бар'єром $q\varphi_k \approx 1,0$ eB, утвореним у приконтактній області телуриду кадмію.

3.При прямому зміщенні струм визначається процесами захоплення електронів зі зони провідності *n*-CdTe глибокими пастками, з енергетичним розміщенням в його забороненій зоні 0,56 еВ від краю *c*-зони (до V = 0,3B), які при вищих напругах (0.3V < V < 0,7 V) відіграють роль центрів рекомбінації.

4.Вольт-фарадні характеристики гетеропереходу *n*-ZnFe₂O/*n*-CdTe пояснені в рамках моделі структур з наявністю високоомної області, якою у гетеропереходах *n*-ZnFe₂O₄/*n*-CdTe є плівка фериту цинку.

Література

1. Granone L.I., Nikitin K., Emeline A., Dillert R., Bahnemann D.W., *Effect of the degree of inversion on the photoelectrochemical activity of spinel ZnFe2O4, Catalysts.* **9** (2019) 434.

- 2. Yuan Z-h, You W, Jia J-h and Zhang L-d 1998 Chin. Phys. Lett. 15 535
- 3. Wu Z, Okuya M and Kaneko S 2001 Thin Solid Films 385 109
- 4. Wemple S H and DiDomenico M 1971 Phys. Rev B 3 1338
- 5. Swanepoel R J 1983 J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 1214
- 6. Meng L and Santos M P 1993 Appl. Surf. Sci. 68 319
- 7. Marquez E, Malo J R, Villares P, Garay R J, Ewen P J S and
- Owen A E 1992 J. Phys. D: Appl. Phys. 25 535
- 8. Tauc J, Grigorovici R and Vancu A 1966 Phys. Status Solidi. 15 627
- 9. Qasrawi A F 2005 Cryst. Res. Technol. 40 610
- 10. Patterson A L 1939 Phys. Rev. 56 978

11. Capdeville S, Alphonse P, Bonningue C, Presmanes L and Tailhades P 2004 J. Appl. Phys. **96** 6142

12. H. Cheema, V. Yadav, R. S. Maurya, V. Yadav, A. Kumarand, N. Sharma, P. A. Alvi, U. Kumar, *Structural, optical and electrical properties of Mn-doped ZnFe2O4 synthesized using sol-gel method*, Research Square, 2024ISSN 2693-5015

13. Inoue, M., Teramoto, I. and Takayanagi, S., J. Appl. Phys. 33 (1962) 2578.

14. C;ine, C. F. and Stephens, D. R., J. Appl. Phys. 36 (1965)2869.

15. Yu, W. C. and Gielisse, P. J., Mater. Res. Bull. 6 (1971) 621.

16. Medvedev, S. A., Maksimovskii, S. N., Kiseleva, K. V., Klevkox, Yu. V. and Sentyurina, N. N., *Izv. AN SSSR, Neorg. Mater.* 9 (1973) 356

17. Vohl, P. and Wolfe, C. M., *Electronic Materials Conference, Salt Lake City,* Utah, June, 1976, paper F 6.

18. Vaipolin, A. A., *Fiz. Tverd. Tela 15* (1973) 1223 [Sov. Phys. Solid State 15 (1973) 823].

19. Serreze, H. B., Entine, G., Bell, R. O. a nd Wald F. V., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-21 (1974) 404.

20. Iffert, P., Gonidec, J. P., Cornet, A., Bell, R. O. and Wald, F. V., *Nucl. Instrum. Meth.* 115 (1974) 13.

- 21. Freouf, J. L., Phys. Rev. B 7 (1973) 3810.
- 22. Marple, D. T. F., Phys. Rev. 150 (1966) 728.
- 23. Thomas, D. G., J. Appl. Phys. 32 (Supp.) (1961) 2298.
- 24. See Segall, B., Phys. Rev. 150 (1966) 734.
- 25. Loferski, J. J., J. Appl. Phys. 27 (1956) 777.
- 26. Abonas, G. A., Bendoryus, R. A. a nd Shileika, A. Yu., *Fiz. Tekh. Poluprov.* 5 (1971) 449.
- 27. Melz, P. J. and Ortenburger, I. B., Phys. Rev. B 3 (1971) 3257.

28. Jensen, B., J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 2235.

29. Handbook of photovoltaic science and engineering 2011 Edited by A.Luque and

S. Hegedus. (2nd ed. John Wiley & Sons, Ltd.)

30. L.I. Granone, K. Nikitin, A. Emeline, R. Dillert, D.W. Bahnemann, *Effect of the degree of inversion on the photoelectrochemical activity of spinel ZnFe2O4*, Catalysts. 9 (2019) 434.

31. H. Cheema, V. Yadav, R. S. Maurya, V. Yadav, A. Kumarand, N. Sharma, P. A. Alvi, U. Kumar, *Structural, optical and electrical properties of Mn-doped ZnFe2O4 synthesized using sol-gel method*, Research Square, 2024/ISSN 2693-5015

32. S.A. Salman, N.A. Bakr, R. K. Ismail, *Study of the effect of annealing on optical properties of ZnFe_2O_4 films prepared by chemical spray pyrolysis method*, Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec. 5 (2016) 33-37.

33. I.G. Orletskyi, M.I. Ilashchuk, M.N. Solovan, P.D. Maryanchuk, O.A. Parfenyuk, E.V. Maistruk, S.V. Nichyi, *Electrical Properties and Energy Parameters of n*- FeS_2/p - $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Heterojunctions, Semiconductors. 52 (2018) 1171–1177. https://doi.org/10.1134/S1063782618090117

34. B.L. Sharma, R.K. Purohit. *Semiconductor heterojunctions* (Pergamon Press, 1974) [ISBN:9781483280868].

35.Zanio K.R. *Cadmium Telluride* / Zanio K.R.– *Semonductors and semsmetals.*– New Yorc, San Francisko, London: Acad. Press.–1978– V.13.–256p.

Додаток

Особливості ураження електричним струмом

Чинники, що впливають на тяжкість ураження людини електричним струмом, поділяються на три групи: електричного характеру, неелектричного характеру і чинники виробничого середовища. Основні чинники електричного характеру — це величина струму, що проходить крізь людину, напруга, під яку вона потрапляє, та опір її тіла, рід і частота струму. Величина струму, що проходить крізь тіло людини, безпосередньо і найбільше впливає на тяжкість ураження електричним струмом. За характером дії на організм виділяють:

—відчутний струм — викликає при проходженні через організм відчутні подразнення;

—невідпускаючий струм — викликає при проходженні через організм непереборні судомні скорочення м'язів руки, в якій затиснуто провідник;

 фібриляційний струм — при проходженні через організм викликає фібриляцію серця.

Відповідно до наведеного вище: — пороговий відчутний струм (найменше значення відчутного струму) для змінного струму частотою 50 Гц коливається в межах 0,6—1,5 мA і 5—7 мA — для постійного струму;

— пороговий невідпускаючий струм (найменше значення не—відпускаючого струму) коливається в межах 10—15 мА для змінного струму і 50—80 мА — для постійного;

— пороговий фібриляційний струм (найменше значення фібриляційного струму) знаходиться в межах 100 мА для змінного струму і 300 мА для постійного.

Гранично допустимий струм, що проходить крізь тіло людини при нормальному (неаварійному) режимі роботи електроустановки, не повинен перевищувати 0,3 мА для змінного струму і 1 мА для постійного.

Величина напруги, під яку потрапляє людина, впливає на тяжкість ураження електричним струмом в тій мірі, що зі збільшенням прикладеної до тіла напруги зменшується опір тіла людини. Останнє призводить до збільшення

струму в мережі замикання через тіло людини і, як наслідок, до збільшення тяжкості ураження.

Чинниками виробничого середовища, які впливають на небезпеку ураження людини електричним струмом, є температура повітря в приміщенні, вологість повітря, запиленість повітря, наявність у повітрі хімічно активних домішок тощо. За чинниками виробничого середовища ПУЗ виділяють такі типи приміщень:

— гарячі, температура в яких впродовж доби перевищує 35 С;

— сухі, відносна вологість в яких не перевищує 60%, тобто знаходиться в межах оптимальної за гігієнічними нормативами;

— вологі, відносна вологість в яких не перевищує 75%, тобто знаходиться в межах допустимої за гігієнічними нормативами;

— сирі, відносна вологість в яких більше 75%, але менше вологості насичення;

— особливо сирі, відносна вологість в яких близька до насичення, спостерігається конденсація пари на будівельних конструкціях, обладнанні;

— запилені, в яких пил проникає в електричні апарати та інші споживачі електроенергії і осідає на струмовідні частини, при цьому такі приміщення діляться на приміщення зі струмопровідним і неструмопровідним пилом;

— приміщення з хімічно агресивним середовищем, яке призводить до порушення ізоляції, або біологічним середовищем, що у вигляді плісняви утворюється на електрообладнанні.

Вплив електричного струму на організм людини

Протікання струму через тіло людини супроводжується термічним, електролітичним та біологічним ефектами.

Термічна дія струму полягає в нагріванні тканини, випаровуванні вологи, що викликає опіки, обвуглювання тканин та їх розриви парою. Тяжкість термічної дії струму залежить від величини струму, опору проходженню струму та часу проходження. За короткочасної дії струму термічна складова може бути визначальною в характері і тяжкості ураження.

Електролітична дія струму проявляється в розкладі органічної речовини (її електролізі), в тому числі і крові, що призводить до зміни їх фізико—хімічних і

біохімічних властивостей. Останнє, в свою чергу, призводить до порушення біохімічних процесів у тканинах і органах, які є основою забезпечення життєдіяльності організму.

Біологічна дія струму проявляється у подразненні і збуренні живих тканин організму, в тому числі і на клітинному рівні. При цьому порушуються внутрішні біоелектричні процеси, що протікають в організмі, який нормально функціонує, і пов'язані з його життєвими функціями. Збурення, спричинене подразнюючою дією струму, може проявлятися у вигляді мимовільного непередбачуваного скорочення м'язів. Це, так звана, пряма або безпосередня збурююча дія струму на тканини, по яких він протікає. Разом із цим, збурююча дія струму на тканини може бути і не прямою, а рефлекторною — через центральну нервову систему. Останнє може призвести до серйозних порушень діяльності життєво важливих органів, у тому числі серця та легенів, навіть коли ці органи не знаходяться на шляху проходження струму.

Як реагує на електромагнітне поле організм людини

Електромагнітні поля особливо негативно впливають на організм людини, яка безпосередньо працює з джерелом випромінювання. В діапазоні промислових частот більше негативний вплив на біологічний об'єкт має електрична складова поля.

Найчутливішими до ЕМП є нейродинамічні процеси, які прямо чи побічно перемикають хронобіологічні процеси організму на патологічний або стресовий режим функціонування.

При дії ЕМП на людину можливі гострі та хронічні форми порушення фізіологічних функцій організму. Такі порушення виникають в результаті дії електричної складової ЕМП на нервову систему, а також на структуру кори головного та спинного мозку, серцево-судинної системи. У більшості випадків такі зміни в діяльності нервової та серцево-судинної системи мають зворотній характер, але в результаті тривалої дії вони накопичуються, підсилюються з плином часу, але, як правило, зменшуються та зникають при виключенні впливу та поліпшенні умов праці. Тривалий та інтенсивний вплив ЕМП призводить до стійких порушень в організмі людини та захворювань.

Сумісна дія випромінювань широкого діапазону може викликати окрему радіохвильову хворобу.

Тяжкість її наслідків прямо залежить від напруженості ЕМП, фізичних особливостей різних діапазонів частот, тривалості впливу, умов навколишнього середовища, а також від функціонального стану та стійкості організму до впливу різних чинників, можливостей адаптації. Збільшується ризик виникнення загальних захворювань, захворювань органів дихання, травлення тощо. Це може відбуватися також і за дуже невеликої інтенсивності ЕМП, яка незначно перевищує гігієнічні нормативи.

Результатом дії на організм людини електромагнітних випромінювань в діапазоні 30 кГц – 300 МГц є: загальна слабкість, підвищена втома, порушення сну, головний біль та біль в ділянці серця. З'являється роздратованість, втрачається увага, сповільнюються рухово-мовні реакції.

У разі прямого впливу на око випромінювання відбувається пошкодження рогівки. серед усіх тканин ока найбільшу чутливість в діапазоні 1-10 ГГц має кришталик. Сильні пошкодження кришталика зумовлені тепловим впливом НВЧ (при щільності потоку енергії понад 100 мВт/см2). За малої інтенсивності помутніння спостерігаються тільки у задній ділянці, за великої – по всьому об'єму кришталика. Для попередження професійних захворювань, які виникають у результаті тривалої дії електромагнітних випромінювань, встановлені гранично допустимі рівні електромагнітних випромінювань, які необхідно контролювати не рідше 1 разу на рік. Якщо вводиться в дію новий об'єкт або здійснюється реконструкція діючих об'єктів, то заміри рівня електромагнітних випромінювань проводяться перед введенням їх в експлуатацію.

Робота з електровимірювальними приладами та високою напругою

Розміщення і монтаж стаціонарних електровимірювальних приладів повинні здійснюватись відповідно до таких правил:

1. Для забезпечення безпеки працюючих у відповідності з вимогами правил встановлення електроустановок повинні бути встановлені заземлюючі

пристрої, до яких надійно повинні бути підключені металеві частини електроустановок і корпуси електрообладнання, які внаслідок пошкодження ізоляції можуть бути під напругою. Заземлення необхідне:

a) при напрузі 500В і вище змінного і постійного струму у всіх випадках,

б) при напрузі 36В і вище змінного струму і 100В постійного в приміщеннях з підвищеною небезпекою,

в) при всіх напругах змінного і постійного струму в вибухонебезпечних приміщеннях.

2. Вимикачі, магнітні пускачі, регулюючі пристрої і т. п. повинні мати надпис та маркування, які вказують до якого пристрою відноситься.

3. На приводах комутаційних апаратів повинні бути явно вказані положення "включено і виключено".

4. В лабораторії повинні бути первинні засоби вогнегасіння – вогнегасник, ящик з піском, шерстяна ковдра або брезент.

5. Електричний провід повинен мати якісну ізоляцію.

6. Після закінчення робіт необхідно відключити електроенергію, прибрати робоче місце, виключити рубильник, перевірити водопровідні крани.