

**Міністерство освіти і науки України**  
**Чернівецький національний університет**  
**імені Юрія Федьковича**

**Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук**  
**Кафедра електроніки і енергетики**

**Вплив режимів виготовлення**  
**на вольт-фарадні характеристики**  
**діодів Шотткі графен/p-CdTe**

**Дипломна робота**  
**Рівень вищої освіти - перший (бакалавр)**

Виконав:  
студент 4 курсу, групи 433  
спеціальності 141–“Електроенергетика,  
електротехніка та електромеханіка  
(назва спеціальності)

Якименко Дмитро Юрійович  
(прізвище, ім'я та по-батькові)

Керівник доц. кафедри електроніки та  
енергетики Орлецький Іван Григорович  
(науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

**До захисту допущено:**

**Протокол засідання кафедри № \_\_\_\_**

від „\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2023 р.

зав. кафедри \_\_\_\_\_ проф. Майструк Е.В.

Чернівці – 2023

## Анотація

У дипломній роботі представлені результати дослідження залежності електричних структур графен/ $p$ -CdTe від режимів спреї-методу напилення. Випрямляючі діоди Шотткі графен/ $p$ -CdTe отримувалися методом механічного відшарування графіту до малошарового графену у водному розчині полівінілпіролідону (PVP) внаслідок динаміки суміші диспергованого графіту при дії механічного блендера. В роботі досліджені електричні властивості структур графен/ $p$ -CdTe, які відрізнялися різною тривалістю нанесення плівок графену на кристалічні підкладинки  $p$ -CdTe:  $t_1 = 5$  хв,  $t_2 = 10$  хв і  $t_3 = 15$  хв. Температура підкладинок не перевищувала  $T_s = 250$  °C. Встановлена залежність електричних властивостей досліджуваних поверхнево-бар'єрних структур графен/ $p$ -CdTe від тривалості напилення плівок графену добре пояснюється термостимульованою зміною рівноважних характеристик базового матеріалу та утворенням приповерхневого шару з підвищеною концентрацією дефектів акцепторного типу ( $V_{Cd}$ ), який зумовлений процесами випаровування компонент підкладинки при її нагріванні.

**Ключові слова:** тонка плівка, спреї-метод, графен, вольт-фарадна характеристика.

Дипломна робота містить 53 сторінки, 16 рисунків, 16 бібліографічних найменувань.

\_\_\_\_\_ Д.Ю. Якименко  
(підпис)

## ЗМІСТ

|                                                                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Вступ.....                                                                                                         | 4         |
| <b>Розділ I. Властивості CdTe, плівок графену, створення діодів Шотткі і їх вольт-фарадні характеристики .....</b> | <b>6</b>  |
| 1.1. Структурні і зонні параметри, електричні властивості телуриду кадмію .....                                    | 6         |
| 1.2. Способи ви виготовлення і фізичні властивості плівок графену .....                                            | 13        |
| 1.3. Енергетичні параметри бар'єра Шотткі на контакті металу і напівпровідника .....                               | 19        |
| 1.4. Визначення фізичних параметрів бар'єра Шотткі із фольт-фарадних досліджень.....                               | 22        |
| <b>Розділ II. Результати експериментальних досліджень та їх обговорення .....</b>                                  | <b>31</b> |
| 2.1. Методика виготовлення спреї-методом діодів Шотткі графен/p-CdTe.....                                          | 31        |
| 2.2. Залежність параметрів ВАХ діодів Шотткі графен/p-CdTe від тривалості спреї-процесу.....                       | 33        |
| 2.3. Механізми утворення прямих і зворотних струмів у діодах Шотткі графен/p-CdTe .....                            | 37        |
| 2.4. Вольт-фарадні характеристики діодів Шотткі графен/p-CdTe при різній тривалості спреї-процесу .....            | 39        |
| <b>Висновки.....</b>                                                                                               | <b>42</b> |
| <b>Список літератури.....</b>                                                                                      | <b>43</b> |
| <b>Додаток: Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях .....</b>                                            | <b>45</b> |

## ВСТУП

Графен – двохвимірний матеріал, унікальні фізико-хімічні властивості якого зумовлені його кристалічною структурою та  $\pi$ -електронами атомів вуглецю, з яких він утворений – є об'єктом наукових досліджень та широко використовується в багатьох галузях напівпровідникової наноелектроніки [1-11]. Через особливості енергетичного спектра носіїв заряду графен, на відміну від інших двохмірних систем, проявляє специфічні електрофізичні властивості [1-5]. На зонній структурі графена відсутня заборонена зона, при цьому в точках дотику валентної зони і зони провідності (точки Дірака) енергетичний спектр електронів і дірок лінійний як функція хвильового вектора. Електричні заряди в графені поведуть себе як релятивістські частинки (діраківські ферміони) з нульовою ефективною масою та мають ефективну «швидкість світла» приблизно рівну  $10^6$  м/с [2]. Нульова ефективна маса носіїв заряду зумовлює їх виключно високу рухливість – параметр, який характеризує придатність матеріалу для застосування в приладах, де транспорт носіїв заряду визначає їх основні характеристики. Граничне значення рухливості носіїв заряду  $\mu$  в графені при кімнатній температурі та їх концентрації  $10^{12}$  см<sup>-2</sup> становить  $2 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/В·с [3]. Дещо нижче значення величини  $\mu$  в графені, нанесеному на шар діоксиду кремнію SiO<sub>2</sub>, утвореному на підкладці Si, становить  $10^4$  см<sup>2</sup>/В·с, що пояснюється наявністю заряджених домішок в діелектрику SiO<sub>2</sub> [3].

Графен є перспективним матеріалом для виготовлення польових транзисторів з графеновим каналом з амбіполярною провідністю [12], чутливих сенсорів для виявлення окремих молекул хімічних речовин, приєднаних до поверхні плівки [13], електродів в іоністорах (суперконденсаторах) [14]. Дослідження останніх кількох років показали, що графен може утворювати контакти з різними напівпровідниковими матеріалами, які мають випрямляючі характеристики та проявляють властивості діодів Шотткі [8,11,15,16]. Основною перевагою цих структур у порівнянні з випрямляючими контактами метал/напівпровідник є керована висота потенціального бар'єра, зумовлена можливістю контрольованої зміни положення рівня Фермі у графені, а відповідно, і величини термодинамічної роботи виходу [5,8]. Унікальна можливість модуляції висоти потенціального бар'єра в системі графен/напівпровідник, передбачає її практичне застосування у високопродуктивних і недорогих ІЧ-фотодетекторах, сонячних батареях, які вже досягли ефективності  $\sim 15\%$ , та є

конкурентноспроможними з фотоперетворювачами на основі структур метал/напівпровідник та мікрокристалічних  $p$ - $n$ -переходів [8]. Незважаючи на це, графен все ще є перспективним прозорим провідним електродом, який можна інтегрувати з існуючими фотоелектричними кремнієвими технологіями для заміни прозорого оксиду індію та олова, або легованого фтором оксиду олова [8,15]. Як хімічний датчик, перехід графен/напівпровідник може перевершувати інші пристрої як за чутливістю, так і за енергоспоживанням [8].

Проведений аналіз таких параметрів, як висота потенціального бар'єра та коефіцієнта неідеальності, діодів Шотткі графен/напівпровідник, виготовлених на підкладках різних напівпровідників ( $n$ -Si,  $p$ -Si,  $n$ -GaAs,  $n$ -GaN,  $n$ -CdS,  $n$ -4H-SiC), показав їх значну розбіжність навіть для структур на основі напівпровідників одного хімічного складу, що свідчить про сильну залежність їх властивостей від техніки виготовлення (методу отримання плівки графену, обробки поверхні напівпровідникової підкладки, перенесення графену на підкладку та техніки формування переходу) [8,15].

Одним з найпростіших та недорогих методів отримання плівок графену відмінної кристалічної якості є механічне відшарування високоорієнтованого піролітичного графіту [3]. Однак, один з перших механічних методів (відлущування з допомогою скотча) не був пристосований для промислового виробництва через низький вихід графенових листів. Відлущування кристалічного графіту до графену в органічних розчинниках може бути промислово масштабованим методом його виробництва з використанням кухонного блендера, з допомогою якого можна створити велику кількість бездефектного багатошарового графену. Для успішного відлущування та стабілізації вивільнених нанолістів графену розчинник відіграє першорядну роль. До органічних розчинників, які використовуються для диспергування та ексfolіації графіту, таких як  $N$ -метилпіролідон (NMP), диметилформамід (DMF) і диметилсульфоксид (DMSO), можна віднести полівінілпіролідон (PVP),  $(C_6H_9NO)_n$ , який приводив до покращення диспергування вуглецевих нанотрубок та їх орієнтації у водних розчинах, та є нетоксичним матеріалом.

В роботі досліджується вплив тривалості нанесення плівок графену на електричні властивості діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe, отриманих методом механічного відшарування графіту у водному розчині полівінілпіролідону (PVP) на свіжосколоті пластинки кристалічного телуриду кадмію.

## **Розділ 1. Властивості CdTe, плівок графену, створення діодів Шотткі і їх вольт-фарадні характеристики**

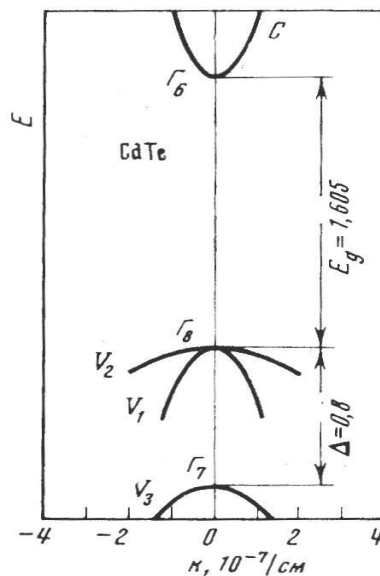
### **1.2. Структурні і зонні параметри, електричні властивості телуриду кадмію**

Кристали телуриду кадмію можуть мати різні структури в залежності від умов кристалізації. При атмосферному тиску, коли утворюються об'ємні кристали, вони мають структуру сфалериту. Однак тонкі плівки телуриду кадмію можуть кристалізуватися як у структурі сфалериту, так і в структурі вюрциту - гексагональної 12-шарової модифікації з параметрами решітки  $a = 0,460$  нм та  $c = 4,51$  нм. У структурі цинкової обманки, яка характеризується тетраедричним розміщенням атомів, кожен атом кадмію оточений чотирма атомами телуру, що розміщені у вершинах правильного тетраедра. При кімнатній температурі високий тиск впливає на CdTe і спричинює фазові переходи. При тисках від 33 до 36 кбар спостерігається перехід до структури, яка схожа на NaCl, з параметром решітки  $a = 0,581$  нм. При тисках  $P \geq 90$  кбар відбувається перехід до структури білого олова  $\beta$ -Sn з параметрами решітки  $a = 0,586$  нм та  $c = 0,294$  нм. Фаза зі структурою типу NaCl має напівпровідникові властивості, тоді як фаза зі структурою  $\beta$ -Sn володіє металевими властивостями. У CdTe спостерігається змішаний хімічний зв'язок, що складається з іонних та ковалентних зв'язків, причому іонний зв'язок переважає. Телурид кадмію є напівпровідником з широкою забороненою зоною, яка містить значну кількість глибоких локальних домішкових рівнів. Ці рівні дуже чутливі до зовнішніх факторів і грають важливу роль у визначенні основних фізичних властивостей телуриду кадмію [3, 4].

У телуриді кадмію більшість глибоких рівнів пов'язані зі складними дефектами, що утворюються при взаємодії між домішковими і власними

дефектами. Це означає, що фізичні властивості кристалів залежать як від власних, так і від домішкових дефектів.

Телурид кадмію можна вважати прямозонним напівпровідником, оскільки екстремуми енергетичних зон розташовані в центрі зони Бріллюена ( $k = 0$ ), як зображено на рисунку 2.1. Мінімум зони провідності знаходиться в точці Г6. Зона валентності складається з трьох підзон: зони легких дірок  $V_1$ , зони тяжких дірок  $V_2$  та зони  $V_3$ , яка відокремлена в результаті спин-орбітальної взаємодії. Максимуми зон  $V_1$ ,  $V_2$  і  $V_3$  розміщені в точках Г8 і Г7. Ширина забороненої зони, що відповідає енергії прямого переходу електронів із валентної зони в зону провідності, складає 1,605 еВ.



На рис. 1.1. зображена зонна енергетична структура CdTe при температурі 0 К.

Метод прямого сплавлення елементів у вакуумі є найбільш поширеним способом синтезу сполуки CdTe. Для запобігання взаємодії розплаву CdTe зі стінками ампули, внутрішню поверхню ампули покривають тонким шаром піровуглеця, отриманого піролізом органічних сполук, таких як етиловий спирт та ацетон. Для синтезу CdTe можна використовувати також графітові або піровуглецеві тиглі і човники. Щоб зменшити реакцію розплаву CdTe з кварцем, необхідно зменшити кількість кисню та молекул води, що

адсорбуються на стінках ампули. Це можна зробити, прогріваючи ампули при температурі 1273...1373 K в умовах неперервного вакуумування впродовж 2-3 годин. Синтез телуриду кадмію розпочинається близько до точки плавлення чистого телуру (723 K), але не закінчується до цієї температури і може тривати до температури плавлення сполуки. Реакція є особливо інтенсивною в діапазонах температур 723–773 та 1113–1160 K. Інтервал високотемпературної області синтезу сполуки залежить від ступеня відхилення складу вихідної суміші від стехіометричного. Збільшення надлишку телуру призводить до розширення цієї області в сторону високих температур.

Крім того, сполуку CdTe можна отримати з пари компонентів в потоках аргону чи водню, використовуючи трисекційні проточні кварцові реактори. Щоб зменшити рівень домішок у синтезованому матеріалі CdTe, застосовують додаткові методи очищення, такі як вакуумна сублімація та зонна плавка. Очищення відбувається в кварцових ампулах, промитих воднем та відпаяних, в вакуумі зі ступенем добивання до 10<sup>-8</sup> Торр. Для видалення летючих домішок можна застосовувати динамічний вакуум. Очищення можна проводити горизонтальною або вертикальною зонною плавкою, в залежності від особливостей фазової рівноваги та фізико-хімічних властивостей кристалів CdTe, які можуть бути вирощені різними методами.

Для отримання кристалів CdTe можна використовувати різні методи, які ґрунтуються на властивостях фазової рівноваги та фізико-хімічних властивостях матеріалу [3, 4]. Один з таких методів - направлена кристалізація. Цей метод передбачає повільне переміщення ампули з розплавом матеріалу, близького до стехіометричного складу, з області електропечі, температура якої вища за температуру плавлення матеріалу, до області з більш низькою температурою, або зниження температури печі при нерухомій ампулі з розплавом. Для досягнення необхідного температурного профілю можна використовувати комбінацію двох електропечей з

незалежним електроживленням або спеціально виготовлений нагрівний елемент з різною щільністю витків.

Одним із методів отримання кристалів CdTe є зонна перекристалізація, яка полягає в розплавленні лише частини матеріалу - зони. Спочатку CdTe завантажується до кварцового або графітового човника, який потім вакуумують, очищують воднем і запаюють. Після цього ампулу розміщують у вертикальній або горизонтальній печі. Рух зонного нагрівача призводить до переміщення розплавленої зони зі швидкістю 2-3 мм/хв. Використання цього методу дозволяє отримати кристали високої чистоти, але за певних умов рівноваги між твердою, рідкою та газоподібною фазами. Недоліком є можлива дифузія домішок з матеріалу тигля через високу температуру плавлення сполуки.

Для отримання кристалів CdTe можна використовувати декілька методів, які базуються на вирощуванні кристалів з газової фази. Один з таких методів полягає у взаємодії парів вихідних матеріалів зі стінками реакційної камери, що призводить до їх конденсації у вигляді кристалів. Інші методи засновані на сублімації попередньо синтезованого дрібнокристалічного матеріалу, і включають статичний та динамічний підходи.

Метод вирощування кристалів CdTe з газової фази має перевагу у підвищенні чистоти кристалів завдяки зниженню температури кристалізації та одноразовій дистиляції. Проте, отримання однорідних монокристалів CdTe великих розмірів за допомогою цього методу є складним.

Існує кілька інших методів отримання кристалів CdTe, таких як метод Чохральського, випаровування розчинника, газотранспортні реакції та інші, але найбільш поширеними є вертикальний та горизонтальний методи Бріджмена, а також зонна перекристалізація. Для отримання високочистих монокристалів CdTe невеликих розмірів використовують метод рухомого нагрівника.

Кристали CdTe, які знаходяться у забороненій зоні, мають значну кількість локальних домішкових рівнів. Ці рівні є складними для ідентифікації, оскільки мають комплексну природу і присутні як у нелегованому матеріалі, так і у легovanому з різними домішками матеріалом. Відповідний підрозділ у згаданій роботі [3] досліджує цю проблему.

У кристалах CdTe взаємодія між власними і домішковими дефектами може приводити до утворення комплексів, наприклад, (DVCd) і (Cdi A), які можуть мати різні зарядові стани. У донорно-легованих кристалах CdTe, які містять домішки In, Al або Cl, можливе утворення комплексів (DVCd), які створюють рівень  $E_v + 0.14 \dots 0.17$  eV в забороненій зоні. Такий самий рівень може виникати й у нелегованому матеріалі через наявність неконтрольованих донорних домішок. Ідентифікація локальних домішкових рівнів у CdTe ускладнена, оскільки практично всі вони мають комплексну природу.

Для визначення енергетичних положень більшості локальних рівнів в кристалах CdTe використовують температурні залежності концентрацій носіїв заряду, домішкової фотопровідності та фотолюмінесценції. Однак, ці методи мають недоліки, зокрема можливість визначити лише домінуючий дефект, складність аналізу даних та накладання сигналів від різних центрів. Для отримання повної інформації про параметри локальних домішкових рівнів застосовують методи релаксаційної спектроскопії глибоких центрів, термостимульованої релаксації в режимі термостимульованого розряду конденсатора (ТРК) і термостимульованої провідності (ТСП). Використання методу релаксаційної спектроскопії в кристалах CdTe, легованих Al, дозволило виявити вісім донорних домішкових рівнів.

Власні точкові дефекти є визначальними для електрофізичних характеристик нелегованих кристалів CdTe. Серед основних структурних дефектів можна виділити впроваджені в міжвузловий простір атоми кадмію (Cdi), які є донорними центрами та забезпечують провідність типу n, а також вакансії кадмію (VCd), що створюють акцепторні центри і забезпечують

провідність типу р. Концентрація та тип домінуючих дефектів в CdTe залежать від тиску кадмію (PCd) під час вирощування кристалів та їх подальшої термообробки. Змінюючи значення PCd, можна виготовити кристали CdTe різних типів провідності - р- або n-провідників.

В умовах невисоких PCd ( $\leq 1,0$  атм), кристали CdTe, мають провідність р-типу ( $p = 10^{13} \dots 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 300 K). При PCd  $\geq 1,4$  атм отримуються кристали з провідністю n-типу ( $n = 10^{14} \dots 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), концентрація носіїв заряду в кристалах CdTe, отриманих за умов PCd  $\geq 1,4$  атм, майже не залежить від температури в діапазоні 77-400 K, і становить від  $10^{14}$  до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Холлівська рухливість дірок  $\mu_r$  для р-типу провідності CdTe, отриманих методом Бріджмена, складає від 60 до 80  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при кімнатній температурі. У найбільш чистих кристалах р-типу провідності CdTe спостерігається акцепторний рівень  $E_v + 0,05 \dots 0,06$  еВ, пов'язаний з дефектом V'Cd.

Підвищення температури при забрудненні матеріалу кварцевими домішками призводить до формування глибоких акцепторних рівнів  $E_v + 0,12 \dots 0,17$ ,  $E_v + 0,24$ ,  $E_v + 0,30 \dots 0,40$  еВ. Після багаторазової перекристалізації та використання нових ампул вдається отримати кристалічний матеріал р-типу провідності з низькою концентрацією та невисокою рухливістю дірок ( $p = 10^8 \dots 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu_r = 40 \dots 50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при 300 K).

Однією з важливих особливостей телуриду кадмію є низька концентрація власних носіїв заряду при кімнатних температурах. Це означає, що власні носії заряду майже не впливають на електрофізичні властивості CdTe, за винятком напівізолюючих кристалів CdTe:Sn(Cl)-типу, для яких найменша концентрація складала  $(1,5 \dots 4,7) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$  при 295 K. Електрофізичні властивості CdTe при кімнатній температурі і нижчій визначаються іонізацією домішкових і власних дефектів та їх комплексів. Більшість електрично активних домішок в CdTe належать до групи сусідніх з Cd або Te елементів (групи I, II, V, VII) періодичної системи Д. І. Менделєєва.

Домішки елементів V групи, таких як P, Al та Sb, діють як акцептори та заміщують головним чином вузли у підгратці Te. Кристали CdTe з домішками P виявляють провідність р-типу з концентрацією дірок в діапазон  $5 \cdot 10^{16} \div 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  і  $30 \div 40 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Енергія іонізації акцепторних центрів, які створюються цими домішками, знаходиться в діапазоні  $0,036 \div 0,060 \text{ еВ}$ . З інших домішок V групи, таких як As та Sb, у CdTe виникають слабкі акцепторні центри з енергією іонізації в діапазоні  $0,05 \div 0,08 \text{ еВ}$ .

Домішки I групи елементів (Cu, Ag, Au, Li, Na) можуть відтворювати як акцепторні, так і донорні рівні у решітці CdTe. Вони можуть розчинятись у підгратці Cd, утворюючи акцепторні домішкові рівні, а також у міжвузлі, утворюючи донорні центри для компенсації. Концентрацію електрично активних центрів визначають на основі концентрації дірок, яка становить  $N_a = 10^{15} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а рухомість дірок  $20 \dots 30 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Додавання домішок III (Al, Ga, In) та VII (Cl, Br, I) груп до CdTe призводить до отримання матеріалу типу n з концентрацією домішок у діапазоні  $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Найвища концентрація електронів досягається при легуванні Ga, а саме  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . У разі легування домішками інших елементів цих груп, значення n може досягати  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 300 К. Домішки Al, Ga та In переважно розчиняються в підгратці Cd.

Електричні властивості CdTe-кристалів, легованих домішками елементів III і VII груп, суттєво залежать від процесу отримання матеріалу, зокрема від концентрації домішок, тиску парів компонентів та швидкості охолодження з високих температур. Кристали CdTe:In, з вмістом In від  $5 \cdot 10^{17} \dots 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  безпосередньо після синтезу мають провідність типу n, а концентрація електронів та їх рухливість при температурі 300 К становлять відповідно  $10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$  та  $800 \dots 1000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Відпал кристалів при 1173 К та  $P_{\text{Cd}} = 0,5 \text{ атм}$ , з наступним охолодженням до кімнатної температури, призводить до раптового зменшення концентрації електронів до  $10^9 \dots 10^{10} \text{ см}^{-3}$  та підвищення опору до  $10^7 \dots 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при 300 К. Це пов'язано з явищем

самокомпенсації In в ґратці CdTe за рахунок утворення дефектів типу InCd і InTe, які можуть утворювати нейтральні пари (InCd-InTe) з ковалентним зв'язком та комплекси.

Легування хлором може допомогти змінити тип провідності кристалів CdTe на обидва p-тип та n-тип. При концентрації домішки  $\text{NCl} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$  кристали CdTe:Cl відображають p-тип провідності з рівнем підтримки рівня  $(p = 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \text{ при } 300 \text{ K})$ . При збільшенні концентрації NCl до  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , кристали стають n-типу провідності з рівнем підтримки рівня n на рівні  $(p = (7 \dots 10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3})$ .

Незалежно від методу легування, додавання домішок IV групи до CdTe завжди призводить до отримання високоомним матеріалу, за умови, що концентрація легуючих домішок перевищує певну критичну межу. У цьому випадку, легований і нелегований CdTe мають майже однакові властивості. Легований матеріал стає напівізолюючим, має підвищену фоточутливість та термостійкість, а його оптичне пропускання в області прозорості збільшується. Критичні значення концентрацій легуючих домішок становлять  $\text{N}_{\text{Ge}} = (2 \dots 3) \cdot 10^{16}$ ,  $\text{N}_{\text{Sn}} = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

## **1.2. Способи виготовлення і фізичні властивості плівок графену**

Після того, як Андре Гейм та Костянтин Новосьолов отримали Нобелівську премію з фізики за свої "новаторські експерименти" з графеном, цей двовимірний наноматеріал здобув велику популярність. Графен складається з ковалентно зв'язаних атомів вуглецю, розташованих у гексагональній ґратці, з довжиною вуглець-вуглецевого зв'язку близько 0,142 нм. Електрони в графені діють як безмасові частинки, що призводить до унікальних властивостей, таких як квантовий ефект Холла. Основними характеристиками графену є велика площа поверхні ( $2630 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), висока рухливість електронів ( $200\,000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ), висока теплопровідність ( $5000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$ ) і високий модуль Юнга ( $\sim 1100 \text{ ГПа}$ ). Ці унікальні властивості

графену знайшли застосування в багатьох галузях, таких як прозорі провідники, пристрої чистої енергії, датчики, нанокompозити та органічні фотоелектричні пристрої.

Графен - це наноматеріал, який знаходить все більше застосувань в різних сферах, і його виробництво досліджується докладно після Нобелівської премії в 2010 році. Існує багато методів виробництва графену, кожен з яких може підходити для різних цілей в залежності від області застосування. Наприклад, для виготовлення легованого графену, який використовується у полімерних композитах, можна використовувати методи відновлення оксиду графену, якщо дефекти в матеріалі не мають великого значення. Але для використання графену як електрода в органічних фотоелектричних сонячних елементах необхідно виробляти бездефектний одношаровий графен методами CVD, щоб забезпечити його електричну ефективність. Тому важливо чітко визначити область застосування графену та вибрати найбільш відповідний метод його виробництва.

Графен можна отримати за допомогою різних методів виробництва, зокрема мікромеханічного розділення шарів графіту, хімічного осадження з парової фази, відновлення оксиду графену та епітаксійного зростання.

Графіт - це структура, утворена з листів графену, які з'єднані слабкими зв'язками Ван-дер-Ваальса. Графен можна отримати з графітової сировини, розриваючи ці слабкі зв'язки високочистим графітом. Цей процес може бути здійснений за допомогою механічної або хімічної енергії. У 2003 році було проведено перше дослідження, в якому графіт і калій були змішані в певному співвідношенні і оброблені в інертній атмосфері при температурі 200 градусів. Це призвело до синтезу матеріалу під назвою KC8, в якому атоми калію знаходяться між шарами графену. Подальше поміщення цього синтезованого матеріалу в етанол спричинило відокремлення шарів графену один від одного в результаті реакції між калієм і етанолом.

Існує багато методів виробництва графену, проте хімічне осадження з парової фази (CVD) вважається одним з найбільш дешевих, ефективних, високоякісних та відтворюваних методів. Хоча метод отримання та відновлення оксиду графену також є ефективним, він містить дефекти та потребує дорогого обладнання. Метод CVD використовується для створення бездоганних шарів графену на поверхні перехідних металів, таких як нікель, паладій, іридій та мідь. Цей метод включає відкладання атомів вуглецю в паровій фазі на поверхні перехідних металів та використання роздільного агента для розриву зв'язків. Вуглеводні, зокрема метан, можуть служити джерелом вуглецю. Поверхня осадження має бути епітаксiально сумісною з графеном для досягнення епітаксiального зростання.

Оксид графену - це шар графіту, який був розділений окисненням та містить функціональні групи зі співвідношенням C:O менше 3, зазвичай близьким до 2. Один з найпопулярніших методів виробництва графену у великих кількостях полягає у відновленні оксиду графену, який отримується з графіту за допомогою різних хімічних процесів. Цей метод має дві основні переваги: ефективне виробництво з використанням доступної графітової сировини та можливість отримання стабільних розчинів, оскільки отриманий графіт є гідрофільним. На рис. 1.2 надають типові зображення графену та оксиду графену.

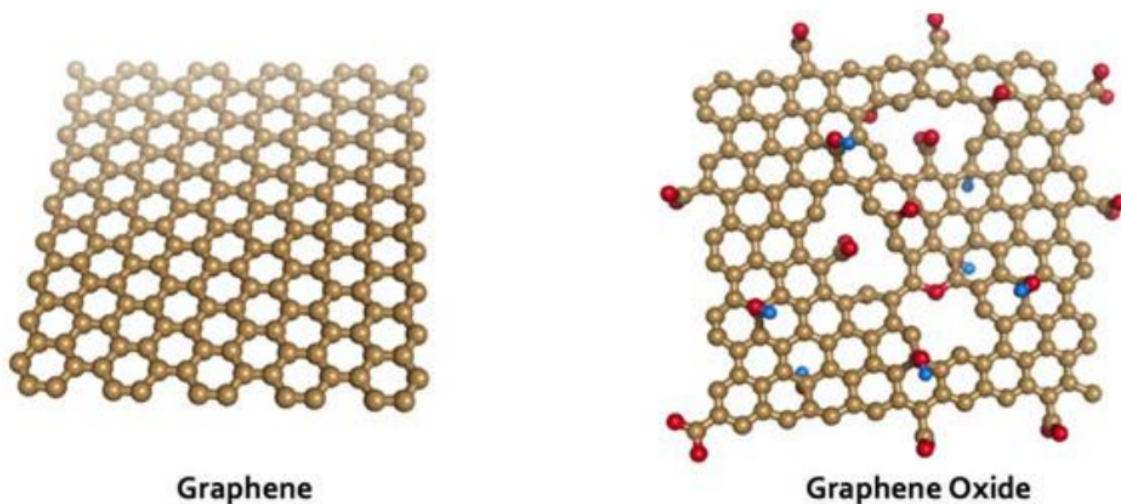


Рис.1.2. Структури графену та оксиду графену

Відновлення оксиду графену можна описати як процес видалення кисневмісних груп та перетворення його виключно на вуглецевмісну форму. Існують три методи відновлення оксиду графену: хімічне відновлення, багатоступеневе відновлення та термічний відпал. Ці методи добре вивчені та описані в літературі.

Одним зі способів відновлення оксиду графену є термічний відпал, який може здійснюватися шляхом сильного нагрівання. Раніше флеш-нагрівання використовувалось як метод відлущування оксиду графіту, де тиск газів CO і CO<sub>2</sub> допомагав відшарувати шари. Проте, цей метод має низьку кількість виробництва та може призвести до деформації шарів графену. Альтернативним способом є ексfolіація надлишку рідини, що дозволяє відшаровувати шари без їх пошкодження. Для відновлення оксиду графену можна використовувати термічний відпал у формі плівки або порошку, проте дуже важливо дотримуватися правильного рівня температури. Під час швидкого нагрівання відбувається розкладання кисневмісних груп та відновлення оксиду графену до вуглецевмісної форми.

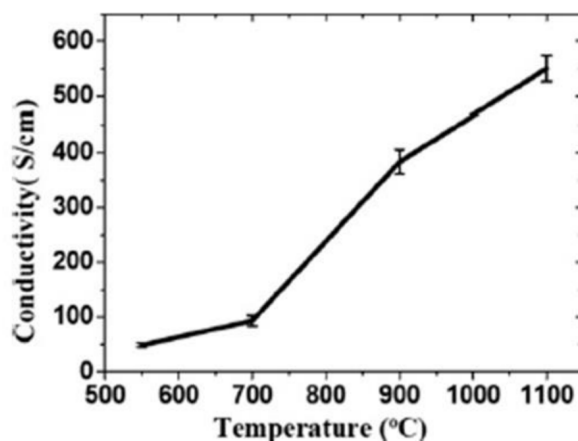


Рис.1.3. Зміни провідності графенової плівки, незважаючи на зниження при різних температурах.

Хоча відношення C:O становило приблизно 7 при відновленні за 500 градусів Цельсія, спостерігали збільшення цього співвідношення до 13 при підвищенні температури до 750 градусів. На основі досліджень провідності, зображених на Малюнку 10, було встановлено, що при відновленні при 550 градусах провідність складала 50 См/см, тоді як при 700 і 1100 градусах ця величина досягала 100 і 150 См/см відповідно. В іншому дослідженні Wu та інші використовували метод дугового розряду і отримали провідність близько 2000 См/см зі співвідношенням C:O від 15 до 18. У цих дослідженнях було показано, що атмосфера відпалу та температура відпалу мають важливе значення. Тому відновлення здійснюють у вакуумному середовищі або в інертному середовищі. У дослідженні Veressil та інших у 2008 році було продемонстровано, що вакуумне середовище грає ключову роль у відновленні оксиду графену, а такий самий ефект можна досягти в інертному середовищі. Крім того, відпал в відновлювальному газовому середовищі, наприклад, у  $H_2$ , знижує температуру, необхідну для відпалу. Безперечно, метод термічного відпалу є одним з найбільш ефективних способів відновлення оксиду графену. Проте, він має свої недоліки, такі як висока вартість виробництва, споживання енергії та можлива пошкодження шару оксиду графену при підвищенні температури. Тому в наступних дослідженнях можна розглянути

альтернативні методи відновлення оксиду графену, такі як хімічний відпал, методи хімічного відновлення та електрохімічне відновлення. Крім того, можна досліджувати вплив різних факторів, таких як температура, атмосфера відпалу та склад газів, на процес відновлення оксиду графену. Це може допомогти покращити ефективність процесу відновлення та зменшити його вплив на навколишнє середовище та вартість виробництва.

Крім методу термічного відпалу, можна використовувати світловий ефект та мікрохвильову технологію для відновлення оксиду графену. Мікрохвильове зменшення має перевагу у рівномірності та швидкості ефекту нагріву, що дозволяє досягти зменшення за 1 хвилину в кімнатних умовах. Крім того, для відновлення оксиду графену можна використовувати ксенонові спалахи камер, що показують ефект зменшення з відстані менше 1 см.

Процес відновлення оксиду графену до графену супроводжується зміною кольору розчину з коричневого на чорний, а також зменшенням кількості кисневмісних груп і збільшенням провідності, що свідчить про ступінь відновлення. Для досягнення цього процесу застосовуються різні методи і відновники, такі як гідразини, борогідриди, гідриди алюмінію, відновники зі сіркою, а також екологічно чисті підходи, зокрема аскорбінова кислота.

Графен - це матеріал з двома вимірами, в якому спостерігається мале або нульове розсіювання фононів. Це дозволяє графену мати високу теплопровідність, оскільки низькоенергетичні фонони не приймають участі в процесі теплопередачі. Графен має амбіполярний ефект електричного поля, який дозволяє носіям заряду налаштовуватися між електронами та дірками з концентраціями до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ , і має рухливість  $\mu$  перевищує  $15\,000 \text{ см}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  навіть у зовнішньому середовищі. Рухливість графену майже не залежить від температури  $T$ , що свідчить про обмеження розсіювання домішок. Завдяки високій рухливості, графен може бути використаний для балістичного транспорту в субмікрометровому масштабі. Крім того, графен відображає

квантовий ефект Холла (QHE), який можна спостерігати при кімнатній температурі і розширює попередній діапазон температур для QHE в 10 разів. Рухливість графену залишається високою, навіть при високому концентрації зарядів, що робить його привабливим матеріалом для застосування в електроніці.

### **1.3. Енергетичні параметри бар'єра Шотткі на контакті металу і напівпровідника**

Фотоперетворювачі на основі напівпровідникових гомо- та гетеропереходів можуть мати високу ефективність перетворення світлової енергії в електричну, що становить близько 20-25%, якщо вони виготовлені з врахуванням оптимізації конструкції та властивостей матеріалів. Проте, якщо головними вимогами є низька вартість та простота технології, то виготовлення гомогенних та гетерогенних переходів може бути відмінено на користь використання бар'єрів Шотткі. Бар'єри Шотткі, утворені шляхом нанесення металевого шару на поверхню напівпровідника, вже давно використовуються в напівпровідникових приладах, а їх технологія нанесення досягла великої досконалості і не вимагає високих температур, як у випадку виготовлення гомо- та гетеропереходів. Однією з переваг використання бар'єрів Шотткі є те, що вони можуть бути нанесені на різні підкладки, включаючи напівпровідникові.

Рис. 2.1, містить зонні діаграми металу та напівпровідника типу n, які є електрично нейтральними та розділені широкою вакуумною проміжністю.

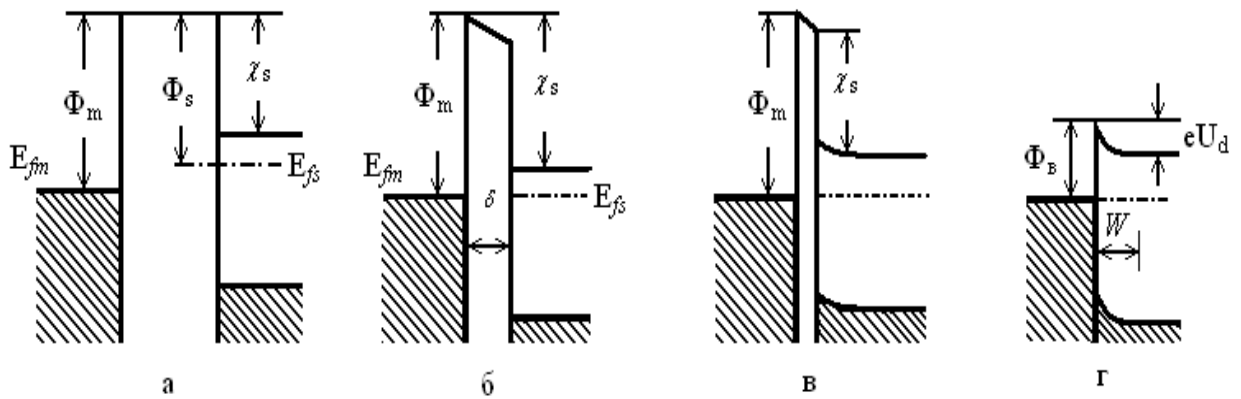


Рисунок 2.1- Зонні схеми металу та напівпровідника до приведення їх в контакт (а) та після все більш щільного зближення (б, в, г).

Якщо робота виходу металу більша за роботу виходу напівпровідника, то рівень Фермі в напівпровіднику знаходиться вище, ніж у металі. При наближенні цих твердих тіл на дуже малу відстань (рисунок 2.1, б), електрони з напівпровідника перейдуть до металу, щоб вирівняти рівні Фермі. Це призведе до утворення електричного поля в щілині, вектор напруженості якого спрямований з права на ліво. Загальна кількість надлишкових електронів у металі буде дорівнювати загальній кількості іонізованих донорів у напівпровіднику. Однак, якщо електрони в металі знаходяться у тонкому приповерхневому шарі, довжина екранування Томаса-Фермі, то в напівпровіднику шар без вільних електронів буде поширюватися на більш значну глибину  $w$ , порівняно з шириною збідненої області р-n-переходу.

Зниження напруги між металом та напівпровідником, що називається дифузійною різницею потенціалів, залежить виключно від різниці між роботами виходу металу та напівпровідника:

$$U_d = \Phi_m - \Phi_s / e. \quad (2.1)$$

Під впливом дифузійної різниці потенціалів відбувається розподіл напруги між вакуумною щілиною та збідненою областю напівпровідника. Величина напруги відповідно спадає у вакуумній щілині на

$U_i$ , а у напівпровіднику зумовлена наявністю просторового заряду та спадає на величину  $U_s$ , то

$$U_i + U_s = U_d \quad (2.2)$$

При більшому зближенні металу і напівпровідника (рис. 2.1., в), коли щілина стає ще меншою, спад напруги  $U_{i0}$  зменшується. При тісному контакті металу і напівпровідника (рис. 2.1., г), щілина зникає, і спад напруги в щілині зменшується до нуля. Тепер весь спад напруги  $U_d$  припадає на збіднений вільними електронами напівпровідниковий шар. Щоб перейти з металу в напівпровідник, електрон повинен подолати енергетичний бар'єр

$$\Phi_s = \Phi_m - \chi_s, \quad (2.3)$$

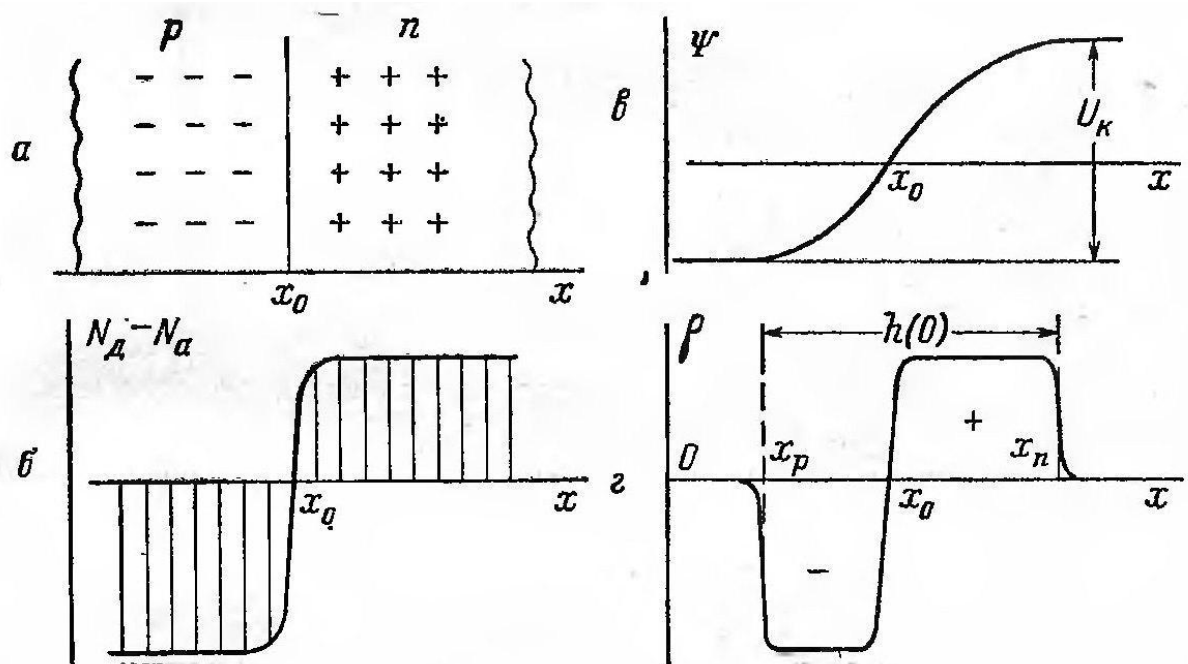
де  $\chi_s$  - електронна спорідненість напівпровідника.

На рис. 2.1, г зображена ідеальна зонна схема контакту металу з напівпровідником, яка називається бар'єром Шотткі і виникає тільки при перевищенні роботи виходу металу над роботою виходу напівпровідника. У реальних контактах така ситуація може бути досягнута тільки за допомогою спеціальних технологічних заходів, які забезпечують чистоту поверхні напівпровідника. Якщо ці заходи не застосовувати, то між металом і напівпровідником утвориться діелектричний шар товщиною 1-2 нм. У таких випадках до реального контакту більш застосовна зонна схема на рис. 2.1, в.

Зазвичай товщина проміжного діелектричного шару не створює значних перешкод для проходження електронів через контакт напівпровідника та металу, оскільки електрони можуть просто протунелювати через нього. Крім того, спад напруги на цьому шарі є незначним, тому його вплив на висоту бар'єру  $\Phi_b$  досить малий, і рівняння 2.1 виконується достатньо точно.

#### 1.4. Визначення фізичних параметрів бар'єра Шотткі із вольт-фарадних досліджень

У напівпровіднику може відбуватись перехід від області з позитивними носіями заряду (р-область) до області з негативними носіями заряду (n-область), який може бути зображений на рисунку 2.12 (а, б). Цей перехід створює контактну різницю потенціалів  $U_K$  та електричне поле між областями р і n, як показано на рисунку 2.12 (в). Ця різниця виникає через те, що робота виходу електронів має різні значення в цих областях.



На рисунку 2.12 зображено р-n перехід у напівпровіднику при відсутності зовнішньої напруги. Границя між областями р і n позначена літерою а, а розподіл концентрації домішок в областях р і n - б. Характеризується вхідним потенціалом  $\psi$ , а розподіл густини об'ємного заряду  $\rho$  показаний на рисунку г. Відстань до границі між областями р і n від поверхні напівпровідника позначена як  $x_0$ .  $N_D$  відповідає концентрації донорів, а  $N_A$  - концентрації акцепторів.  $U_K$  вказує на висоту потенціального бар'єра, а  $x_p$  і  $x_n$  позначають границі р-n-переходу в областях р і n. Товщина р-n-переходу при  $U=0$  позначена як  $h(0)$ .

Унаслідок електричного поля, електрони всередині області n напівпровідника будуть відштовхуватись та пересуватимуться всередину цієї

області. З іншого боку, дірки всередині області р будуть також відштовхуватись та пересуватимуться всередину цієї області. Це призводить до формування тонкого шару, відомого як р-n-перехід, де практично відсутні вільні електрони і дірки. Цей шар називають збідненим або запірним шаром. В області n утворюється позитивний заряд, пов'язаний з іонізованими донорними домішками, який позначається як  $Q^+$ . У той же час, в області р утворюється негативний заряд, рівний за абсолютною величиною заряду іонізованих акцепторних домішок, і позначається як  $Q^-$ . Цей розподіл заряду показаний на рисунку 2.12 (г).

При застосуванні зворотної напруги  $U$  на р-n-перехід, висота потенціального бар'єру між областями р і n збільшується на величину цієї напруги. Внаслідок цього електричне поле в р-n-переході також зростає, що призводить до розширення самого переходу. У такому випадку позитивний заряд  $Q^+$  в області n і негативний заряд  $Q^-$  в області р збільшуються.

При застосуванні прямої напруги на р-n-перехід, висота потенціального бар'єру зменшується на величину прямого зміщення, оскільки сам перехід стискається. Це призводить до зменшення зарядів  $Q^+$  і  $Q^-$ . Таким чином, зміна напруги, що прикладається до р-n-переходу, впливає на заряд в переході. Цей ефект розширення та стискання переходу залежно від прикладеної напруги називається ємністю бар'єра, оскільки пов'язаний з утворенням потенціального бар'єру між областями р і n.

Для розрахунку бар'єрної ємності виведемо зв'язок між постійною оберненої напруги  $U$  і зарядом  $Q$ , де  $Q$  представляє абсолютну величину зарядів  $Q^+$  і  $Q^-$ . Розподіл потенціалу в р-n-переході описується рівнянням Пуассона. Ми розглянемо задачу у плоскій одновимірній геометрії, де вісь  $x$  перпендикулярна до площини р-n-переходу. В такому випадку рівняння Пуассона набуде наступного вигляду:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_a} = -\frac{\rho}{\epsilon_0\epsilon}, \quad (2.15)$$

У рівнянні Пуассона, де  $\psi = \psi(x)$  представляє потенціал,  $\rho = \rho(x)$  представляє густина об'ємного заряду,  $\epsilon_0$  представляє абсолютну діелектричну проникність,  $\epsilon$  - представляє відносну діелектричну проникність середовища. Розглядається випадок, коли всі домішки в середовищі іонізовані. У цьому випадку густина об'ємного заряду можна визначити за наступною формулою::

$$\rho = e (N_d - N_a + \rho - n)$$

$$\rho = e (N_d - N_a + \rho - n),$$

$$\rho = e (N_d - N_a + \rho - n) \quad \rho = e (N_d - N_a + \rho - n) \quad \rho = e (N_d - N_a + \rho - n)$$

$$\rho = e (N_d - N_a + \rho - n)$$

У розглядуваному випадку всі домішки є іонізованими. Густина об'ємного заряду визначається залежно від концентрацій донорів ( $N_d$ ), акцепторів ( $N_a$ ), електронів у зоні провідності ( $n$ ) і дірок у валентній зоні ( $p$ ). Заряд електрона позначається як  $e$  і має значення ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл).

Концентрація нерухомих зарядів, таких як донори і акцептори, є функцією координати і не залежить від потенціалу. З іншого боку, концентрація рухомих зарядів, таких як електрони у зоні провідності і дірки у валентній зоні, є функцією потенціалу. Ця умова ускладнює інтегрування рівняння. Для спрощення розрахунків зазвичай припускають, що перехід має різкі границі (позначені як  $x_p$  і  $x_r$  на рисунку). Поза р-п-переходом заряди іонізованих домішок повністю компенсуються рухомими зарядами, тоді як всередині р-п-переходу відсутні рухомі заряди (це відоме як повне збіднення р-п-переходу). З таким припущенням густина об'ємного заряду всередині р-п-переходу визначається лише нерухомими зарядами і може бути описана

наступним рівнянням:

$$\rho = e (N_d - N_a) = eN(x)$$

$$\rho = e (N_d - N_a) = eN(x),$$

Поза областю р-п-переходу і на самій його границі, електричне поле не існує або має нульове значення:

$$\psi'_x|_{x=x_p} = \psi'_x|_{x=x_n} = 0 \quad \psi'_x|_{x=x_p} = \psi'_x|_{x=x_n} = 0,$$

Абсолютна величина позитивного заряду і негативного заряду визначається всередині р-п-переходу:

$$Q = eS \int_{x_p}^{x_0} |N(x)| dx = eS \int_{x_0}^{x_n} |N(x)| dx$$

$$Q = eS \int_{x_p}^{x_0} |N(x)| dx = eS \int_{x_0}^{x_n} |N(x)| dx,$$

Площа р-п-переходу позначається як – S.

Електричне поле в певній області х р-п-переходу, яке відповідає напрузі U, може бути обчислене шляхом одноразового інтегрування рівняння Пуассона. В результаті цього інтегрування отримуємо величину абсолютного електричного поля :

$$E(U, x) = \frac{e}{\varepsilon_a} \int_x^{x_n} N(x) dx = \frac{1}{\varepsilon_a S} [Q - |Q(x)|]$$

$$E(U, x) = \frac{e}{\varepsilon_a} \int_x^{x_n} N(x) dx = \frac{1}{\varepsilon_a S} [Q - |Q(x)|],$$

Густина об'ємного заряду всередині р-п-переходу може бути виражена через заряд іонізованих домішок Q, який відповідає напрузі U, та заряд іонізованих домішок між двома точками  $x_0$  і  $x$ , позначений як  $Q(x)$ .

Повна різниця потенціалів на р-п-переході, яка відповідає напрузі U, може бути обчислена шляхом дворазового інтегрування рівняння Пуассона. З врахуванням граничної умови і вищезазначеної формули отримуємо вираз для повної різниці потенціалів:

$$U + U_k = -\frac{e}{\varepsilon_a} \int_{x_p}^{x_n} dx \int_{x_p}^x N(\xi) d\xi = \frac{e}{\varepsilon_a} \int_{x_p}^{x_n} x N(x) dx$$

$$U + U_k = -\frac{e}{\varepsilon_a} \int_{x_p}^{x_n} dx \int_{x_p}^x N(\xi) d\xi = \frac{e}{\varepsilon_a} \int_{x_p}^{x_n} x N(x) dx ,$$

У рівнянні, другий інтеграл було отримано шляхом перестановки порядку інтегрування відносно першого інтегралу.

Рівняння визначає висоту потенціального бар'єра між областями р і n:

$$U_k = (kT/e) [ \ln(p_p/n_i) + \ln(n_n/n_i) ]$$

$$U_k = (kT/e) [ \ln(p_p/n_i) + \ln(n_n/n_i) ] ,$$

Висота потенціального бар'єра між областями р і n визначається за допомогою рівняння, в якому k позначає сталу Больцмана, T - абсолютна температура, а  $n_i$ ,  $p_p$  і  $n_n$  - відповідно концентрація електронів у зоні провідності в власному напівпровіднику, концентрація дірок у валентній зоні області р і концентрація електронів у зоні провідності області n.

Для області р, коли  $x < x_0$ , концентрація дірок  $p_p = N_a - N_d$ , причому значення  $N_a - N_d$  при  $x = x_0$  входить в вираз. Для області n, коли  $x > x_n$ , концентрація електронів  $n_n = N_d - N_a$ , причому значення  $N_d - N_a$  при  $x = x_n$  входить в вираз. Рівняння є дійсним, якщо значення  $N_d - N_a$  не перевищує певну критичну величину  $N_{кр}$ . Для германію і кремнію при температурі 200°C маємо значення  $=2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При 400°K маємо  $=3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Якщо в одній з областей значення концентрації домішок є критичним або більшим (так званий вироджений напівпровідник), то значення  $U_k$  може бути визначене з приблизним рівнянням, де  $\varepsilon_g$  - ширина забороненої зони,  $n = N_d - N_a$  при  $x = x_n$ .

$$U_k = \frac{\varepsilon_g}{2e} + \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{n_n}{n_i} \right) \quad U_k = \frac{\varepsilon_g}{2e} + \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{n_n}{n_i} \right) ,$$

Ширина забороненої зони позначається як  $\varepsilon_g$ . Значення  $n$ , яке представляє різницю між концентрацією донорів ( $N_d$ ) і акцепторів ( $N_a$ ), обчислюється при  $x=x_n$ . Значення  $U_k$ , у свою чергу, залежить від напруги U, оскільки зміна

напруги призводить до зсуву границь р-n переходу. Проте, залежність  $U_k$  від  $U$  є слабкою. Наприклад, при зміні значення  $N_d-N_a$  на порядок, значення  $U_k$  змінюється (при  $T=300$  К) приблизно на 60 мВ. В подальшому ми можемо не враховувати залежність  $U_k$  від  $U$ .

Проведемо диференціювання для визначення малих змін заряду  $Q$  і напруги  $U$ , які відповідають малим змінам товщини р-n-переходу... отримаємо:

$$dQ = eS |N(x_p)dx_p| = eS |N(x_n)dx_n|$$

$$dQ = eS |N(x_p)dx_p| = eS |N(x_n)dx_n| ,$$

Застосовуючи диференціювання з урахуванням залежності границь інтегрування від напруги, ми отримуємо результат, який може бути переформульований наступним чином:

$$dU = \frac{e}{\varepsilon_a} [x_n |N(x_n)dx_n| - x_p |N(x_p)dx_p|]$$

$$dU = \frac{e}{\varepsilon_a} [x_n |N(x_n)dx_n| - x_p |N(x_p)dx_p|]$$

Бар'єрна ємність р-n-переходу визначається як похідна заряду  $Q$  по напрузі  $U$ . Використовуючи відповідні рівняння і методи, отримуємо результат:

$$C_0 = \frac{dQ}{dU} = \frac{\varepsilon_a S}{h} C_0 = \frac{dQ}{dU} = \frac{\varepsilon_a S}{h} ,$$

де  $h=x_n - x_p$  – товщина р-n-переходу.

Тепер розглянемо випадок, коли концентрація домішок в одній з областей значно перевищує концентрацію в іншій області. Наприклад, візьмемо діод з електронного напівпровідника. У такому випадку концентрація дірок в області р (емітері) значно перевищує концентрацію електронів в області n (базі діода). Область р має подібні властивості до металу, тому можна припустити, що весь заряд іонізованих акцепторів у області р розташований на її границі з областю n, і електричне поле всередині області р можна ігнорувати. Тоді товщина р-n-переходу відповідає товщині

шару об'ємного заряду в області  $n$ , тобто  $h = x_n - x_0$ . Граничні умови для цього випадку можна записати таким чином:

$$\phi'_x|_{x=x_p} = \phi'_x|_{x=x_n} = 0 \quad \phi'_x|_{x=x_p} = \phi'_x|_{x=x_n} = 0$$

Інтегруючи рівняння Пуассона з врахуванням граничних умов отримуємо

$$U + U_k = \frac{e}{\varepsilon_a} \int_{x_0}^{x_0+h} (x - x_0) N(x) dx$$

$$U + U_k = \frac{e}{\varepsilon_a} \int_{x_0}^{x_0+h} (x - x_0) N(x) dx$$

Диференціюєм по параметру  $h$  :

$$\frac{dU}{dh} = \frac{e}{\varepsilon_a} h N(x_0 + h) \quad \frac{dU}{dh} = \frac{e}{\varepsilon_a} h N(x_0 + h)$$

де  $N(x_0 + h)$ ,  $N(x)$  при  $x = x_0 + h$ .

Використовуючи ці значення ми отримаємо

$$\frac{dC_6}{dU} = \frac{dC_6}{dh} \times \frac{dh}{dU} = - \frac{\varepsilon_a^2 S}{e h^3 N(x_0 + h)}$$

Цей вираз можна представити в вигляді

$$N(x_0 + h) = - \frac{C_6^3}{e \varepsilon_a^2 S^2} \left( \frac{dC_6}{dU} \right)^{-1}$$

За допомогою формули, можна отримати розподіл концентрації домішок в базі діода в межах переміщення границі р-п-переходу при зміні напруги від мінімальної (близької до нуля) до максимальної допустимої оберненої напруги, якщо відома залежність бар'єрної ємності  $C_6(U)$  від напруги. Щоб розв'язати обернену задачу і знайти розподіл концентрації домішок в р-п-переході на основі відомої залежності бар'єрної ємності від напруги, потрібно обчислити похідну бар'єрної ємності щодо відносної напруги:

$$\frac{dC_6}{dU} = - \frac{\varepsilon_a S}{h^2} \times \frac{dh}{dU} = - \frac{C_6^3}{\varepsilon_a S} \times \frac{dh}{dQ} \frac{dC_6}{dU} = - \frac{\varepsilon_a S}{h^2} \times \frac{dh}{dU} = - \frac{C_6^3}{\varepsilon_a S} \times \frac{dh}{dQ}$$

Використовуючи рівняння  $dh = |dx_n| + |dx_p|$  і вираз .., ми отримуємо наступні перетворення:

$$\frac{dC_6}{dU} = -\frac{C_6^3}{e\epsilon_a S^2} \left[ \frac{1}{N(x_n)} + \frac{1}{|N(x_p)|} \right] \frac{dC_6}{dU} = -\frac{C_6^3}{e\epsilon_a S^2} \left[ \frac{1}{N(x_n)} + \frac{1}{|N(x_p)|} \right].$$

Знову ж після перетворень маємо

$$\frac{N(x_n)|N(x_p)|}{N(x_n) + |N(x_p)|} = \frac{2}{e\epsilon_a S^2} \left[ \frac{d(C_6^{-2})}{dU} \right]^{-1},$$

де  $x_n$  і  $x_p$  границі р-п-переходу, котрі відповідають оберненій напрузі  $U$ ,  $|N(x_p)| = |N_d - N_a| = N_a - N_d$  при  $x = x_p$ ;  $N(x_n) = N_d - N_a$  при  $x = x_n$ .

За формулою випливає, що в загальному випадку розподіл концентрації домішок в р-п-переході не може бути однозначно визначений за залежністю бар'єрної ємності від напруги. Однак, одній і тій же залежності бар'єрної ємності від напруги можуть відповідати різні залежності розподілу домішок в р-п-переході. Для визначення розподілу домішок потрібні додаткові дані, що пов'язують значення  $N(x_n)$  і  $|N(x_p)|$ .

У сплавлених р-п-переходах, які формуються шляхом короткочасної дифузії або короткочасного епітаксійного вирощування, концентрація домішок може значно відрізнятися між різними областями переходу. Це відношення спостерігається при  $|N(x_p)| \gg N(x_n)$ . В такому випадку попередні формули приймають спрощений вигляд:

$$N(x_n) = \frac{2}{e\epsilon_a S^2} \left[ \frac{d(C_6^{-2})}{dU} \right]^{-1} = -\frac{C_6^3}{e\epsilon_a S^2} \left( \frac{dC_6}{dU} \right)^{-1}$$

Якщо ми виразимо концентрацію домішок  $N(x_n)$  в обернених кубічних сантиметрах, бар'єрну ємність  $C_6$  в пікофарадах, площу  $S$  в сантиметрах квадратних і похідну бар'єрної ємності за відносною напругою  $dC_6/dU$  в пікофарадах на вольт, то отримаємо такі вирази:

$$N(x_n) = \frac{1.42 \times 10^8}{\varepsilon S^2} \left[ \frac{d(C_6^{-2})}{dU} \right]^{-1} = - \frac{0.71 \times 10^8 C_6^3}{\varepsilon S^2} \left( \frac{dC_6}{dU} \right)^{-1}$$

Розглянемо найбільш поширений випадок розподілення концентрації домішок, коли  $N(x) = N_0 = \text{const}$ , що відповідає сплавленому p+-n-переходу з однорідною базою. В цьому випадку, з використанням виразів, отримуємо:

$$h = \sqrt{\frac{2\varepsilon_a(U + U_k)}{eN_0}}$$

$$C_6 = S \sqrt{\frac{e\varepsilon_a N_0}{2(U + U_k)}}$$

Або

$$\left( \frac{S}{C_6} \right)^2 = \frac{2(U + U_k)}{e\varepsilon_a N_0} = b(U + U_k)$$

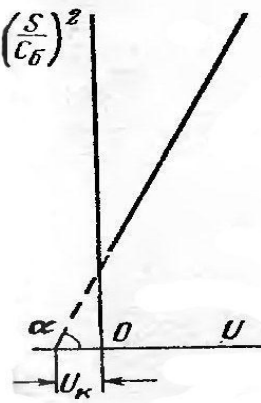
Де

$$b = 2/e\varepsilon_a N_0$$

Якщо виразити бар'єрну ємність  $C_6$  в пікофарадах, площу  $S$  в квадратних сантиметрах, початкову концентрацію домішок  $N_0$  в обернених кубічних сантиметрах, а суму напруг  $U+U_k$  в вольтах, то коефіцієнт  $b$  може бути визначений з такого рівняння:

$$b = 1.42 \times 10^8 / \varepsilon N_0$$

Цей вираз є рівнянням прямої в координатах  $(S/C_6)^2$  та  $U$ . Нахил цієї прямої дозволяє визначити концентрацію домішок в базі діода, а точка перетину цієї прямої з віссю абсцис відповідає значенню напруги  $U_k$ .



На рисунку 2.13 показана залежність від напруги для сплавленого переходу з однорідною базою, де  $\text{tg}\alpha$  дорівнює  $2/(\epsilon\epsilon_a N_0)$ .

## Розділ 2. Результати експериментальних досліджень та їх обговорення

## 2.1. Методика виготовлення спреї-методом діодів Шотткі графен/p-CdTe

Використані для виготовлення діодів Шотткі графен/p-CdTe підкладинки були отримані методом сколювання з кристалічних злитків нелегованого телуриду кадмію, вирощеного вертикальним методом Бріджмена за невисокого тиску парів кадмію в ампулі. Кристали характеризувалися дірковою провідністю. При  $T = 301$  К їх питома електропровідність становила  $\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , концентрація та рухливість дірок  $p = 3.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  і  $\mu_H = 56.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , відповідно. Для отримання шарів графену на поверхні підклади використовували методику механічного відлущування графіту в органічних розчинниках за допомогою кухонного блендера. Для утворення диспергованої суміші використовували порошкоподібний ливарний графіт ГЛ-1(GL) та водний розчин полівінілпіролідону (PVP),  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ . Кристали графіту диспергували в PVP з концентрацією 3 mg/ml з утворенням 500 ml дисперсії графіту (15 mg/ml). Процес відлущування графіту до графену відбувався внаслідок динаміки суміші диспергованого графіту при дії механічного блендера, швидкість обертів якого становила 8500-9000 грт. Подальше розділення рідкої та твердої фракцій суміші проводили з використанням центрифуги. Отриманий осад розбавляли етиловим спиртом і наносили на очищені підкладки за допомогою пневматичного пульверизатора (мал.15).

Повне видалення летучих компонентів розчину з нанесених плівок відбувалося при температурі підкладинок не вищій  $T_s = 250$  °C. Це забезпечувало збереження стабільності електричних параметрів базового матеріалу в процесі виготовлення структур.

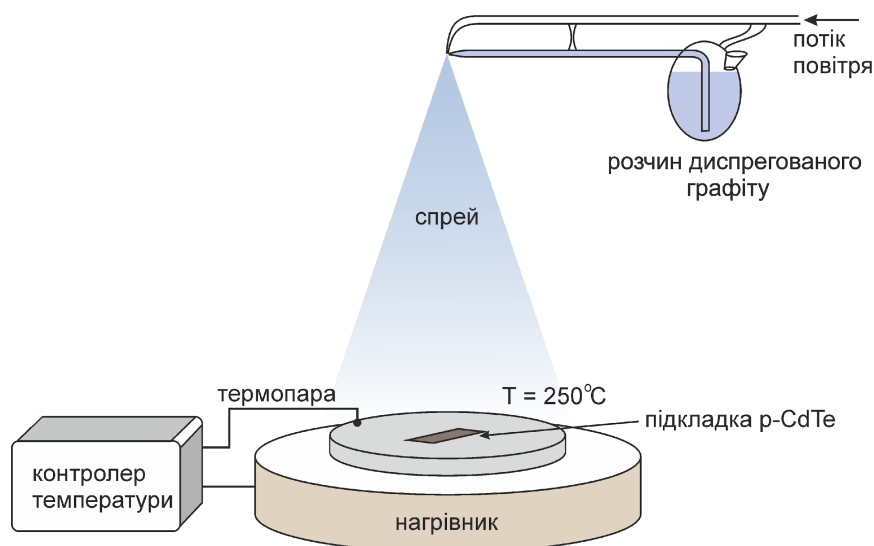


Рис.2.1. Нанесення методом пульверизації плівок графену на підкладки телуриду кадмію при виготовленні діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe

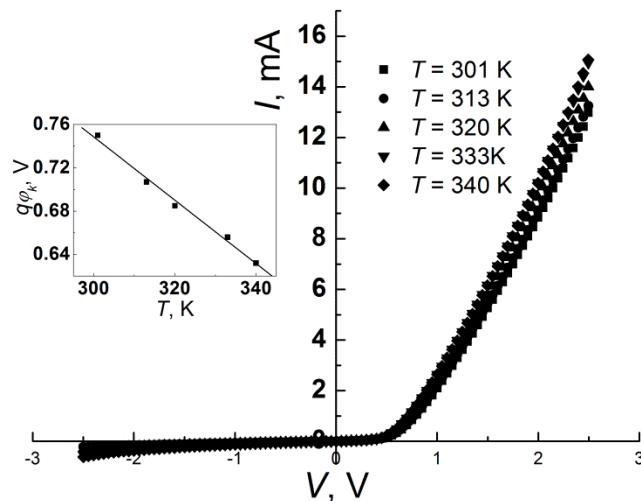
Утворення вказаним методом шарів графену було підтверджено результатами досліджень спектрів комбінаційного розсіювання з використанням Jobin Yvon t64000 комбінаційного спектрометра, при збудженні неполяризованим світлом з довжиною хвилі 514.5 nm.

Проблема отримання омичних контактів до підкладок  $p$ -CdTe була вирішена створенням в приповерхневому шарі  $p^+$ - області. Для цього була проведена попередня обробка їх поверхні рубіновим лазером (довжина хвилі  $\lambda = 0.694 \mu\text{m}$ , енергія фотонів  $h\nu = 1.79 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Високо потужне лазерне випромінювання з енергією фотонів більшою за ширину забороненої зони CdTe ( $h\nu > E_g = 1.5 \text{ eV}$ ) приводить до розплавлення, рекристалізації та випаровування компонент поверхні. При цьому відбувається її збагачення власними точковими дефектами акцепторного типу вакансіями кадмію  $V_{\text{Cd}}$ , що і зумовлює утворення  $p^+$ - області. Подальше формування омичного контакту відбувалося осадженні золота та міді з водних розчинів їх солей. Контакт до шарів графену формували за допомогою провідної пасти на основі срібла.

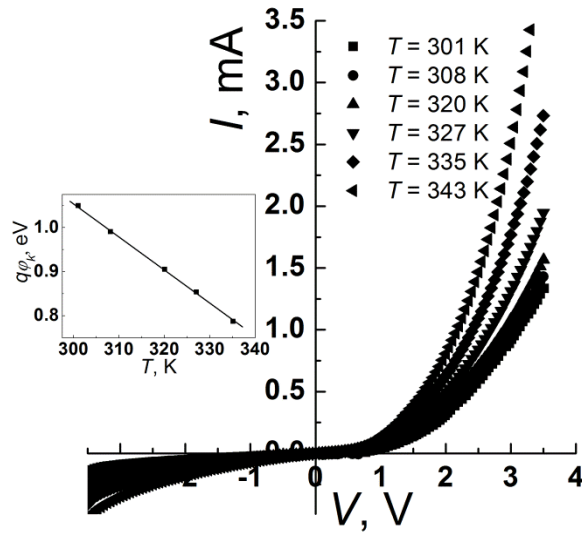
$I$ - $V$ -характеристики досліджуваних діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe вимірювали за допомогою апаратно-програмного комплексу реалізованого на базі платформи Arduino, цифрового мультиметра Agilent 34410A та програмованого блоку живлення Siglent SPD3303X, які керувались персональним комп'ютером за допомогою ПЗ створеного авторами у програмі LabView.

## 2.2. Залежність параметрів ВАХ діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe від тривалості спреї-процесу

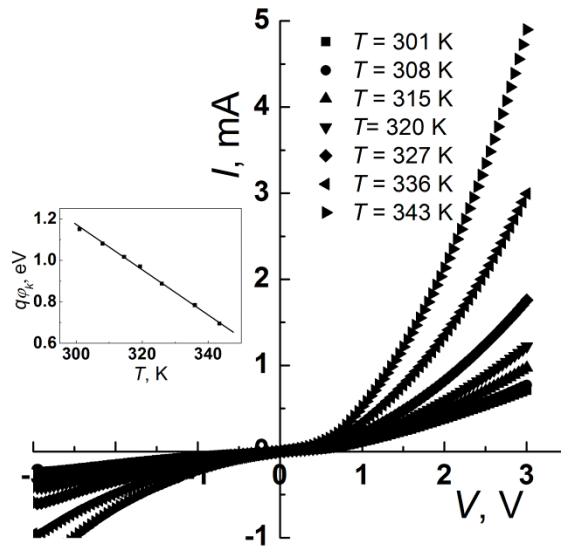
Вольт-амперні характеристики ( $I$ - $V$ -характеристики) досліджуваних структур графен/ $p$ -CdTe, які вимірювалися при прямих та зворотних напругах в інтервалі температур  $T = 301 - 340$  К, незалежно від тривалості нанесення шарів графену на підкладки телуриду кадмію, володіли випрямляючими властивостями (рис.3). Динаміка зміни струму з напругою  $I = f(V)$  та її температурна залежність в істотній мірі залежать від тривалості процесу пульверизації розчину графену на підігріті до температури  $T = 523$  К підкладки.



a)



b)



c)

Рис.3.  $I$ - $V$ -характеристики діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe в інтервалі температур  $T = 301$ – $340$  К, які виготовлені при різній тривалості нанесення шарів графену,  $t$ : а) – 5 min; б) – 10 min; в) – 15 min. На вставці– температурні залежності висоти потенціального бар'єра

Визначена за аналізом бар'єрної ємності діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe величина вбудованого потенціалу  $\phi_k$  при кімнатній температурі  $T = 301$  К становила 0.8, 1.05 та 1.15 В для структур з тривалістю нанесення шарів графену  $t_1 = 5$  min,  $t_2 = 10$  min і  $t_3 = 15$  min, відповідно. Температурну залежність висоти потенціального бар'єра  $q\phi_k = f(T)$  оцінювали за умови, що

температурний коефіцієнт його зміни  $d(q\phi_k)/dT$  відповідає температурному коефіцієнту зміни напруги відсічки  $V_b$ , яка визначалася екстраполяцією прямолінійних ділянок прямих гілок  $I$ - $V$ -характеристик до вісі напруг (вставки на рис.3). Визначені величини  $d(q\phi_k)/dT$  для досліджуваних випрямних діодів графен/ $p$ -CdTe становили:  $-2.8 \cdot 10^{-3}$  eV/K,  $-7.5 \cdot 10^{-3}$  eV/K та  $-1.08 \cdot 10^{-2}$  eV/K. Встановлені значення температурної зміни висоти потенціального бар'єра досліджуваних структур на порядок перевищують температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони  $E_g$  телуриду кадмію, що характерно для більшості гетеропереходів [27,28].

Аналіз прямих гілок  $I$ - $V$ -характеристик діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe, які відрізняються тривалістю нанесення шарів графену, показав істотну різницю значень послідовного опору  $R_s$  та характеру його температурної залежності (рис.4).

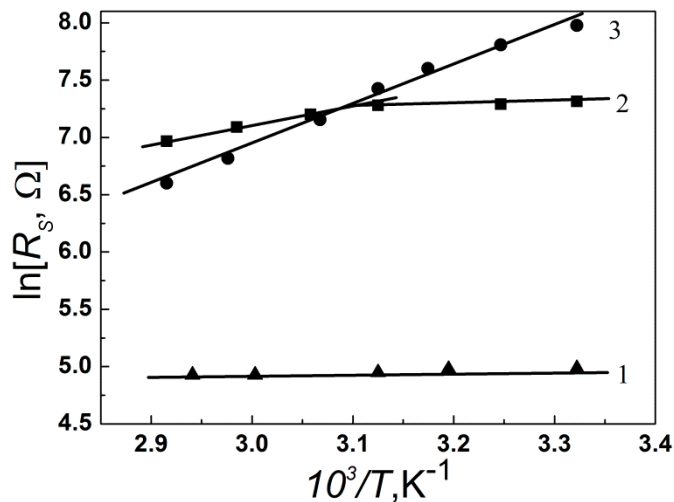


Рис.4. Температурні залежності послідовного опору  $R_s$  діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe, отриманих при різній тривалості нанесення шарів графену,  $t$ : 1 – 5 min; 2 – 10 min; 3 – 15 min

Значення величини послідовного опору структури  $R_s \approx 1.4 \cdot 10^2$  Ом), отриманої при тривалості пульверизації  $t_f = 5$  min добре співпадає з опором базового матеріалу CdTe при врахуванні геометричних розмірів graphene на ній. Зміна величини  $R_s$  при збільшенні тривалості пульверизації  $t$  пов'язана зі

зміною опору базового матеріалу  $p$ -CdTe. Як видно з рис.3, збільшенню опору відповідає проявлення глибшого енергетичного рівня в забороненій зоні напівпровідника, який зумовлює рівноважну провідність  $p$ -CdTe. Майже відсутня температурна залежність  $R_s$  у структурах із тривалістю пульверизації  $t_1 = 5$  min пояснюється наявністю в температурному діапазоні вимірювань області виснаження мілкового акцепторного рівня  $E_V + 0.05$  eV, що, як правило, визначає рівноважну провідність низькоомного нелегованого  $p$ -CdTe, отриманого у вказаних технологічних умовах [29]. Відомо, що такий енергетичний рівень відповідає однократно зарядженій вакансії кадмію  $V_{Cd}^{-1}$ , або ж комплексу за її участю [ 29 ]. Величина  $R_s$  для структур, отриманих протягом часу  $t_2 = 10$  min становила  $R_s = 1.5 \cdot 10^3 \Omega$ , а глибина залягання енергетичного рівня, визначеного із залежності  $\ln(R_s) = f(10^3/T)$ , відповідала значенню  $E_V + 0.15$  eV. Такий енергетичний рівень зумовлений складним точковим дефектом  $(V_{Cd}^{-2}D^+)(V_{Cd}^{-2}D^+)^{-1}$ , де донором виступає фонова домішка [ 30 ]. Для діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe, які отримані при напиленні шарів графена протягом  $t_3 = 15$  min,  $R_s = 3.1 \cdot 10^3 \Omega$ . Відповідний енергетичний рівень –  $E_V + 0.28$  eV пов'язують у нелегованому  $p$ -CdTe з фоновими домішками [ 31].

Встановлена динаміка зміни величини послідовного опору структур графен/ $p$ -CdTe та проявлення енергетичних рівнів в залежності від часу напилення шарів графену, добре корелює зі змінами електричних властивостей нелегованого CdTe діркової провідності, які проявлялися при нагріванні кристалів в області низьких температур  $T = 320 - 450$  K та мали релаксаційний характер [31]. Таким чином відмінності  $I$ - $V$ -характеристик досліджуваних бар'єрів Шотткі графен/ $p$ -CdTe, які відрізняються тривалістю нанесення шарів графену, визначаються характером зміни електричних властивостей при нагріванні в процесі виготовлення структур.

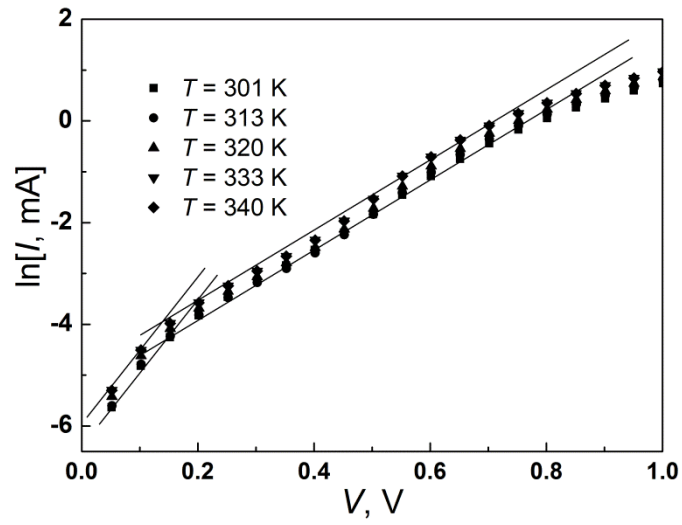
Встановлене збільшення температурного коефіцієнта висоти потенціального бар'єра  $d(q\phi_b)/dT$  досліджуваних структур графен/ $p$ -CdTe при

збільшенні тривалості часу нанесення плівок можна пояснити проявом більш глибокого енергетичного рівня, який визначає температурну залежність концентрації рівноважних носіїв заряду у базовому матеріалі. Оскільки, остання визначає висоту потенціального бар'єра  $q\phi_k$ , то температурна зміна величини  $q\phi_k$  буде істотною у випадку прояву більш глибокого рівня.

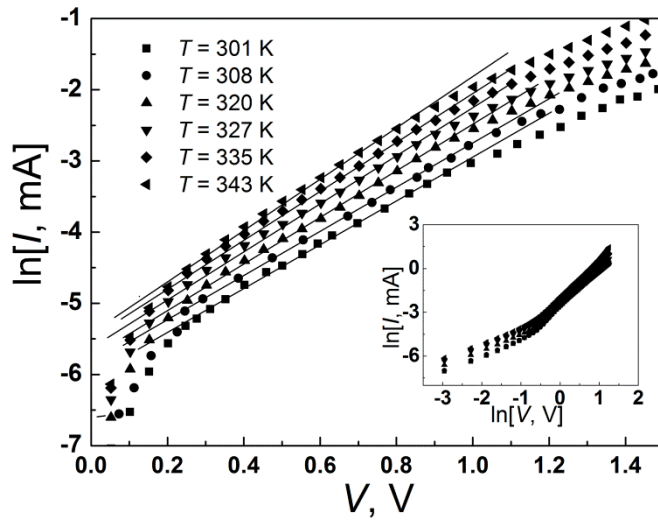
### **2.3. Механізми утворення прямих і зворотних струмів у діодах Шотткі графен/p-CdTe**

Аналіз механізмів струмопереносу при прямих зміщеннях показав, що для структур графен/p-CdTe при тривалості нанесення плівок  $t_1 = 5$  min в області малих струмів при  $3kT < V < 0.2$  V коефіцієнт  $A$  становить 2.6 (рис.5, *a*). Тому можна вважати, що в даному випадку визначальною є рекомбінація носіїв заряду, яка відбувається в зарядовій області p-CdTe через глибокі рівні, оскільки у вказаному інтервалі прямих напруг рівень Фермі буде розміщений біля середини забороненої зони CdTe. Для діодів Шотткі графен/p-CdTe, отриманих при тривалості нанесення плівок  $t_2=10$  min і  $t_3=15$  min при малих прямих зміщеннях  $3kT < V < 0.35$  V лінеаризація  $I$ - $V$ -характеристик спостерігається у подвійному логарифмічному масштабі, що свідчить про їх степеневу залежність  $I \sim V^m$  (рис.5, *b* і *c*, вставки). Визначений показник степеня  $m = 1$ , що свідчить про визначальний вплив захоплення носіїв заряду глибокими пастками. У вказаних структурах, висота потенціального бар'єра значно вища, порівняно зі структурами при  $t_1 = 5$  min, тому рівень Фермі наближається до дна зони провідності. Це зумовлює при вказаних напругах утворення в області просторового заряду інверсного шару з досить високим опором і, відповідно, малою концентрацією рівноважних носіїв заряду. Таким чином, інжектовані зі зони провідності графену електрони захоплюються глибокими пастками, енергетичні рівні яких розміщені в

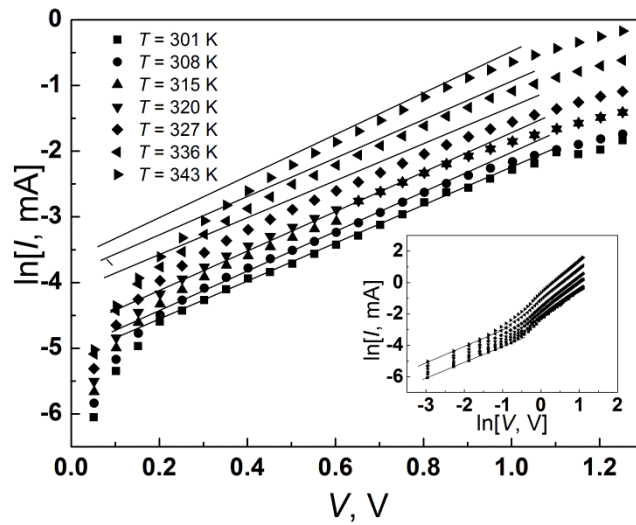
області забороненої зони CdTe, що знаходиться ближче до дна зони провідності порівняно з областю розташування рекомбінаційних центрів.



a)



b)



c)

Рис.5. Напівлогорифмічні залежності прямих гілок  $I$ - $V$ -характеристик діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe, отриманих при різному часі нанесення шарів графену,  $t$ : а) – 5 min; б) – 10 min; в) – 15 min. На вставках – прямі гілки вказаних  $I$ - $V$ -характеристик у подвійному логарифмічному масштабі

При збільшенні величини прямої напруги кут нахилу залежностей  $\ln I = f(V)$  для всіх досліджуваних структур графен/ $p$ -CdTe зменшується і коефіцієнт неідеальності  $A$  істотно зростає:  $A \approx 5.6$ ; 12.4 та 13.3 для структур із тривалістю нанесення плівок  $t_1 = 5$  min,  $t_2 = 10$  min і  $t_3 = 15$  min, відповідно. Приведені значення  $A$ , а також незначна температурна залежність тангенса кута нахилу  $\ln I = f(V)$  вказують на тунельний механізм прямого струму, який для різких поверхнево-бар'єрних структур визначається виразом:

$$I(V) = BN_i \exp[-\alpha (\phi_k - V)], \quad (1)$$

де  $B$  – постійна,  $N_i$  – концентрація рівнів, які беруть участь у процесі тунелювання,  $\alpha$  – величина, що залежить від ефективної маси електронів у забороненій зоні, діелектричної проникності, рівноважної концентрації носіїв та форми бар'єра.

#### 2.4. Вольт-фарадні характеристики діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe при різній тривалості спреї-процесу

При дослідженні  $C$ - $V$ -характеристик діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe для зменшення спотворень значення ємності  $C$  внаслідок впливу послідовного опору  $R_s$  вибиралася частота змінного сигналу  $f$  на основі співвідношення [35]:

$$(2\pi \cdot f \cdot R_s \cdot C)^2 \ll 1 \quad (4)$$

При послідовному опорі  $R_s \approx 145 \Omega$  і частоті вимірювального сигналу  $f = 10$  kHz задовільно виконується нерівність (4):  $(2\pi f R_s C)^2 \approx 2 \cdot 10^{-5} \ll 1$ . Використання високих частот дослідження незадовільно узгоджує нерівність (4), наприклад: при  $f = 1$  MHz величина  $(2\pi f R_s C)^2 \approx 0.22$  ненабагато менша одиниці.

$C$ - $V$ -характеристики гетеропереходу діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe (рис.9), які виготовлені при різній тривалості спреї-процесу  $t_1 = 5$  min,  $t_2 = 10$  min і  $t_3 = 15$  min, вказують на наявність двох ділянок з різною концентрацією електрично активної акцепторної домішки.

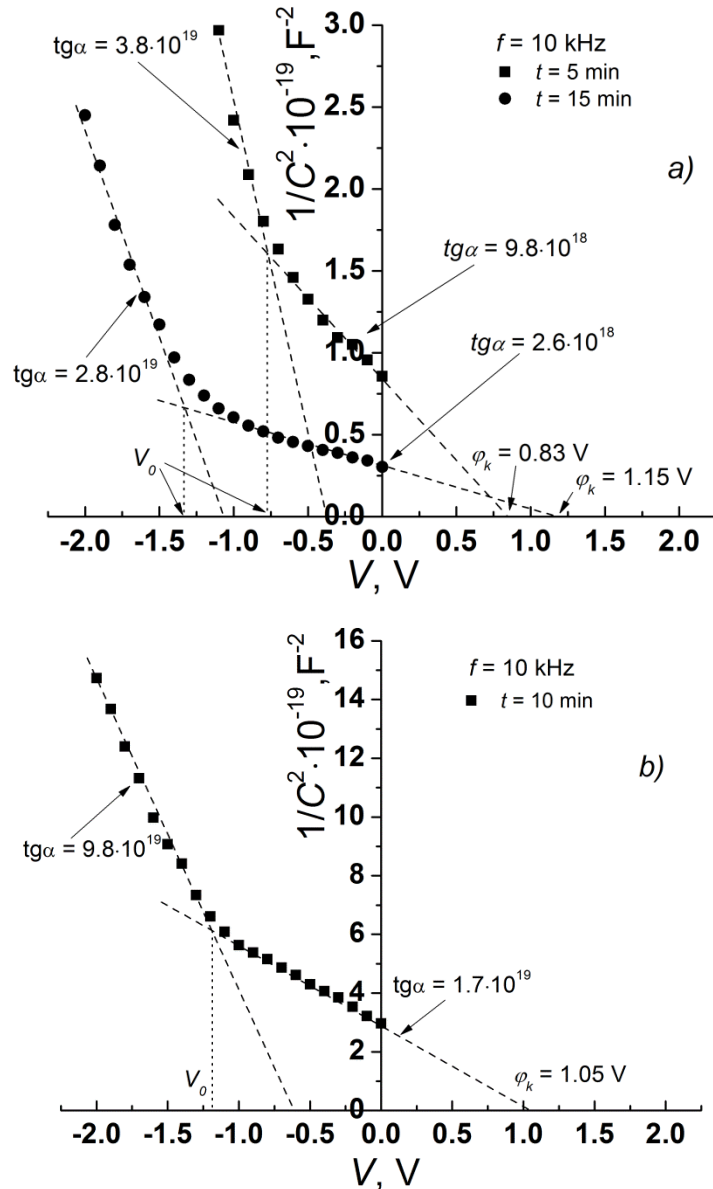


Рис.9.  $C$ - $V$ -характеристики діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe, отриманих при різній тривалості нанесення шарів графену  $t$ : а) – 5 min and 15 min; б) – 10 min

При збільшенні зворотної напруги  $V_r$  від 0 В до  $V_r = V_0$  швидкість зміни ємності структури від напруги менша порівняно зі швидкістю зміни ємності при  $V_r > V_0$ . При розширенні збідненої на носії заряду області в глибину  $p$ -CdTe у діапазоні координат  $0 < x < x_0$  (що відповідає діапазону зворотних

зміщень  $0 < V_r < V_0$ ) концентрація акцепторної домішки  $N_I$ , а при  $x > x_0$  ( $V_r > V_0$ ) –  $N_2$ . При цьому  $N_I > N_2$ . Концентрації домішок у приконтантній області  $0 < x < x_0$  і в глибині базової області  $x > x_0$  визначається за виразами [36]:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 \frac{2}{q \varepsilon \varepsilon_0 N_1 \cdot S^2}; \operatorname{tg} \alpha_2 \frac{2}{q \varepsilon \varepsilon_0 N_2 \cdot S^2}, \quad (5)$$

де  $q$  – заряд електрона;  $S$  – площа електричного переходу;  $\varepsilon$  – відносна діелектрична проникність напівпровідника;  $\varepsilon_0$  – електрична постійна.

Розраховані значення концентрації акцепторів  $N_2$  в глибині базової області  $p$ -CdTe становили величину в межах одного порядку:  $N_2 = 9.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (для  $t = 5 \text{ min}$ ),  $N_2 = 3.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (для  $t = 10 \text{ min}$ ) та  $N_2 = 1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  (для  $t = 15 \text{ min}$ ), відповідно. Концентрація акцепторів  $N_I$  біля контакту з графеном, яка впливає на величину контактної різниці потенціалів  $\phi_k$ , помітно перевищує значення  $N_2$  (табл.1).

Таблиця 1.

Основні параметри діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe, отриманих за різний час нанесення шарів графену

| № | $t$ ,<br>min | $q\phi_k$ ,<br>eV | $d(q\phi_k)/dT$ ,<br>eV/K | $R_s$ ,<br>$\Omega$ | $\Delta E$ ,<br>eV | $A$  | $N_2$ ,<br>$\text{cm}^{-3}$ | $N_I$ ,<br>$\text{cm}^{-3}$ | $N_I/N_2$ |
|---|--------------|-------------------|---------------------------|---------------------|--------------------|------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|
| 1 | 5            | 0,8               | $2,3 \cdot 10^{-3}$       | $1,4 \cdot 10^2$    | 0,05               | 5,6  | $9.3 \cdot 10^{14}$         | $3.6 \cdot 10^{15}$         | 3.9       |
| 2 | 10           | 1,05              | $7,5 \cdot 10^{-3}$       | $1,5 \cdot 10^3$    | 0,13               | 12,4 | $3.6 \cdot 10^{14}$         | $2.1 \cdot 10^{15}$         | 5.8       |
| 3 | 15           | 1,15              | $1,08 \cdot 10^{-2}$      | $3,1 \cdot 10^3$    | 0,28               | 13,3 | $1.26 \cdot 10^{15}$        | $1.36 \cdot 10^{16}$        | 10.8      |

Основною причиною збільшення концентрації електрично активної акцепторної домішки у  $p$ -CdTe біля контакту з графеном є вакансії кадмію, концентрація яких збільшується зі збільшенням тривалості спреї процесу, оскільки підкладки телуриду кадмію знаходяться під дією температури  $T = 250^\circ \text{C}$ .

## Висновки

1. Динаміка зміни струму з напругою  $I = f(V)$  та її температурна залежність в істотній мірі залежать від тривалості процесу пульверизації розчину графену на підігріті до температури  $T = 523$  К підкладинки кристалічного  $p$ -CdTe. Аналіз  $I$ - $V$ -характеристик показав, що встановлені відмінності зумовлені збільшенням опору базового матеріалу  $R_S$  при збільшенні тривалості технологічного процесу – нанесення плівки графена. Встановлена динаміка зміни величини  $R_S$  добре пояснюється термостимульованою нестабільністю електричних властивостей нелегованого  $p$ -CdTe, яка проявляється в області низьких температур  $T = 320 - 450$  К.

2. Визначена за аналізом бар'єрної ємності діодів Шотткі графен/ $p$ -CdTe величина контактної різниці потенціалів  $\phi_k$  при кімнатній температурі  $T = 301$  К становила 0.8, 1.05 та 1.15 В для структур з тривалістю нанесення шарів графену  $t_1 = 5$  min,  $t_2 = 10$  min і  $t_3 = 15$  min, відповідно.

3. Встановлена залежність  $\phi_k = f(t)$  пояснюється збільшенням концентрації електрично активної акцепторної домішки  $V_{Cd}$  біля межі структури внаслідок сублімації поверхні підкладинки при її нагріванні. Інтенсивніше випаровування атомів Cd, порівняно з атомами Te, зумовлене більшим парціальним тиском його парів.