

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Колесник Максим Миколайович

УДК 538.975 (043.5)

**СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЛІВОК ZnTe ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ ZnTe/CdTe**

01.04.07 – фізика твердого тіла

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Опанасюк Анатолій Сергійович,

кандидат фізико-математичних
наук, доцент

Суми – 2010

ЗМІСТ

	стор.
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ ЦИНКУ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	14
1.1. Фізичні властивості телуриду цинку та його застосування.....	14
1.2. Структурні, електричні, оптичні характеристики плівок ZnTe.....	19
1.2.1. Методи отримання плівок ZnTe.....	19
1.2.2. Структурні властивості вакуумних конденсатів ZnTe.....	20
1.2.3. Електричні та оптичні характеристики плівок ZnTe, отриманих у вакуумі.....	25
1.3. Визначення параметрів локалізованих станів у напівпровідниках методом аналізу вольт-амперних характеристик струмів, обмежених просторовим зарядом.....	26
1.3.1. Основні підходи до визначення параметрів локалізованих станів методом аналізу вольт-амперних характеристик струмів, обмежених просторовим зарядом	26
1.3.2. Врахування впливу просторової неоднорідності зразків на точність визначення параметрів локалізованих станів	28
1.4. Властивості гетеропереходів з шаром ZnTe.....	30
1.4.1. Механізми зарядоперенесення через гетеропереходи.....	30
1.4.2. Властивості гетеропереходів ZnTe - інша сполука групи A ₂ B ₆	34
Висновки до розділу 1.....	39
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	40
2.1. Обладнання та методика одержання плівок ZnTe.....	41
2.2. Методики вивчення структурних особливостей конденсатів.....	44

2.2.1. Дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу.....	44
2.2.2. Методика рентгеноструктурних досліджень.....	45
2.3. Методика електровимірювань.....	51
2.4. Ідентифікація механізму зарядоперенесення в досліджуваних структурах.....	52
2.5. Визначення параметрів локалізованих центрів у плівках ZnTe.....	54
2.6. Методики вивчення оптичних характеристик конденсатів.....	55
2.7. Методика дослідження електричних характеристик гетеропереходів ZnTe-CdTe.....	57
Висновки до розділу 2	60

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnTe, ОТРИМАНИХ КОНДЕНСАЦІЄЮ У КВАЗІЗАМКНЕНОМУ

ОБ'ЄМІ.....	61
3.1. Морфологія та структурні характеристики плівок ZnTe.....	61
3.2. Хімічний склад конденсатів.....	71
3.3. Субструктурні особливості плівок ZnTe.....	74
3.4. Оптичні характеристики вакуумних конденсатів.....	84
3.5. Люмінесцентні характеристики плівок.....	86
Висновки до розділу 3	92

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА СПЕКТР ЛОКАЛІЗОВАНИХ СТАНІВ ПЛІВОК ZnTe.....	94
4.1. Загальна характеристика вольт-амперних характеристик та σ -T залежностей конденсатів.....	94
4.2. Вплив просторової неоднорідності зразків на точність визначення параметрів локалізованих станів у плівках ZnTe методом аналізу вольт-амперних характеристик струмів,	

обмежених просторовим зарядом	102
4.2.1. Вольт-амперні характеристики струмів, обмежених просторовим зарядом просторово неоднорідних матеріалів.....	104
4.2.2. Врахування приповерхневих станів, розташованих поблизу однієї поверхні зразка.....	109
4.2.3. Врахування приповерхневих станів, розташованих поблизу обох поверхонь зразка.....	116
4.3. Визначення параметрів локалізованих станів плівкових зразків із вольт-амперних характеристик струмів, обмежених просторовим зарядом та σ -T залежностей.....	121
Висновки до розділу 4	127

РОЗДІЛ 5

СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ ZnTe/CdTe.....	129
5.1. Структурні властивості шарів ZnTe на підшарі CdTe.....	129
5.2. Електричні властивості гетеропереходів ZnTe/CdTe.....	137
5.3. Побудова зонної діаграми гетеропереходу.....	140
Висновки до розділу 5	144
ВИСНОВКИ.....	145
ПРИМІТКИ.....	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	149

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм;	L – розмір ОКР;
ГП – гетероперехід;	ρ – густина дислокацій;
ОКР – області когерентного розсіювання;	ρ_R – питомий опір;
ДП – дефекти пакування;	ρ_0 – густина;
ЛС – локалізовані стани;	ε – рівень мікрореформацій;
ІС – інжекційна спектроскопія;	σ – провідність плівок;
ВАХ – вольт-амперна характеристика;	σ_t – напівширина гаусівського розподілу;
СОПЗ – струми, обмежені просторовим зарядом;	N_t – густина пасток;
ЗЗ – заборонена зона;	N_c, N_v – густина станів;
T – температура;	U – зовнішня напруга;
$T_{пл}$ – температура плавлення;	U_{TFL} – напруга заповнення пасток;
T_s – температура підкладки;	U_{k0} – висота потенційного бар'єру;
T_e – температура випаровувача;	T_c – параметр енергетичного розподілу;
E_g – ширина ЗЗ;	λ – довжина хвилі;
E_0 – напруженість поля;	D – розмір зерна;
E_t – глибина залягання пасток;	I_0 – струм насичення;
E_{III} – модуль Юнга;	j – густина струму;
A – коефіцієнт ідеальності;	α_0 – температурний коефіцієнт розширення;
m_n, m_p – ефективні маси;	α, β – константи;
n_0 – концентрація Zn у вузлах;	β_f – фізичне уширення рентген. піку;
μ – молярна маса;	B – загальне уширення піку;
μ_n, μ_p – рухливість носіїв;	b – інтегральне уширення піку;
a – період кристалічної ґратки;	A_i – атомна вага;
ε_0 – діелектрична проникність;	C_i – концентрація i -го елемента;
d – товщина плівки;	Δ – відхилення від стехіометрії;
d_{ef} – ефективна товщина зразка;	I_i – інтенсивність рентген. піків;
	P_i – полюсна густина.

ВСТУП

Актуальність теми. В останні роки значно зріс інтерес до вивчення плівок ZnTe. Це пов'язано з тим, що цей матеріал може бути використаний в якості базових шарів електрохімічних сонячних елементів [1-2], інжекційних фотоприймачів, які мають високу чутливість у спектральному діапазоні від ультрафіолету до інфрачервоної області [3], вікон плівкових фотоелектричних перетворювачів на основі гетеропереходів (ГП) $p\text{-ZnTe-n-CdTe}$ [4] та $p\text{-ZnTe-n-Zn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ [5] та ін. Важливим з екологічної точки зору є те, що цей напівпровідник не містить у своєму складі важкого металу – кадмію. Завдяки низькій спорідненості з електроном та малому розриву валентних зон з телуридом кадмію, ZnTe є ідеальним перехідним шаром між $p\text{-CdTe}$ та металічним контактом. Такі особливості обумовили використання плівок ZnTe як низькоомного контакту до телуриду кадмію у високоефективних та довговічних полікристалічних перетворювачах сонячної енергії на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ [6, 7] та деяких інших.

Крім цього, телурид цинку є перспективним матеріалом для виготовлення емісійних діодів і лазерів, що працюють у зеленій області спектру, сцинтиляційних та фотодетекторів, терагерцових приладів, бар'єрних шарів при створенні різного роду низькорозмірних структур (квантових точок, квантових ям, надграток) на основі сполук A_2B_6 [8-10].

У більшості випадків до структури полікристалічних плівок халькогенідів, придатних для використання у приладах пред'являються жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну стовпчасту структуру з низьким рівнем мікро- і макронапружень, дефектів пакування (ДП), двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією. Однак велика кількість досліджень, присвячених вивченню структурних та електрофізичних властивостей таких плівок свідчить, що конденсатам халькогенідів властиві специфічні особливості, запобігання або усунення яких є складною технологічною проблемою. До них відносяться: співіснування двох поліморфних модифікацій сполуки (сфалерит та вюрцит), шарувата

морфологія кристалічних зерен, коли відбувається чередування пластин кубічної та гексагональної фаз, висока концентрація двійників та ДП, високий рівень макро- та мікродеформацій, схильність до утворення аномальних аксіальних текстур та ін. [11, 12]. Ці структурні та субструктурні особливості плівок халькогенідів в кінцевому результаті визначають оптичні та електрофізичні характеристики конденсатів, а отже експлуатаційні властивості приладів на їх основі.

Для отримання тонких шарів сполук A_2B_6 в наш час широко використовуються вакуумні методи, серед яких особливу увагу привертає метод конденсації у квазізамкненому об'ємі (КЗО). Конструктивні особливості цього методу дозволяють одержувати структурно досконалі плівки, при добре контрольованому технологічному процесі в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних [13, 14]. Однак, для отримання плівок ZnTe метод КЗО використовувався рідко.

Таким чином, проблеми, пов'язані з розробленням фізичних основ керування структурно-чутливими властивостями вакуумних конденсатів ZnTe, оптимізацією їх структурних, субструктурних, електрофізичних та оптичних характеристик, вивченням ансамблю дефектів матеріалу є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у рамках держбюджетних тем № 0107U001292 (2007-2009 рр.) «Дослідження електрофізичних, оптичних, структурних характеристик тонких плівок і багатошарових структур на основі сполук A_2B_6 та їх твердих розчинів», № 0110U001151 (2010-2012 рр.) «Отримання та дослідження плівок телуриду кадмію і твердих розчинів на його основі для сонячних елементів та детекторів випромінювання» та у рамках підтеми «Дослідження структурних, оптичних, електрофізичних характеристик нових буферних шарів тонкоплівкових сонячних елементів на основі телуриду кадмію» у держбюджетній темі № 0109U001387 (2009-2011 рр.) Міністерства освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні загальних закономірностей впливу на електрофізичні та оптичні властивості плівок ZnTe, отриманих методом квазізамкненого об'єму (КЗО), їх елементного складу і структурно-фазового стану, виготовленні та дослідженні гетеросистем CdTe/ZnTe на основі структурно досконалих шарів халькогеніду.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі наукові задачі:

- провести комплексне дослідження структурних і субструктурних характеристик, фазового та елементного складу полікристалічних плівок ZnTe, нанесених методом КЗО залежно від фізико-технологічних умов їх отримання;
- встановити вплив особливостей структурно-фазового стану плівкових зразків на їх електрофізичні та оптичні властивості, для чого вивчити останні;
- провести дослідження ансамблю точкових дефектів у плівках як основного чинника, що визначає їх електрофізичні характеристики, та визначити параметри локалізованих станів (глибину залягання та концентрацію) цих дефектів різними методами, в тому числі методом аналізу вольт-амперних характеристик (ВАХ), у режимі струмів, обмежених просторовим зарядом (СОПЗ);
- з'ясувати вплив просторової неоднорідності плівок на точність визначення параметрів локалізованих станів (ЛС) цим методом;
- визначити фізико-технологічні умови (температуру випарника T_e та підкладки T_s) нанесення структурно досконалих плівок ZnTe з контрольованими властивостями, придатних для приладового використання;
- на основі конденсатів, нанесених у оптимальних умовах, отримати гетеросистеми ZnTe-CdTe, перспективні при створенні фотодетекторів та сонячних елементів;
- провести комплексне дослідження структурних та субструктурних

характеристик шарів ZnTe у цих гетеросистемах;

- вивчити механізми струмопроходження у ГП p -ZnTe/ n -CdTe, отриманих при різних фізико-технологічних режимах нанесення плівок телуриду цинку, та виявити умови утворення твердих розчинів на межі поділу матеріалів, які компенсують неузгодженість параметрів ґраток компонентів гетеросистеми.

Об'єкт дослідження - процеси структуроутворення у плівках ZnTe, одержаних методом КЗО на неорієнтованих підкладках і підшарах CdTe, їх вплив на електрофізичні та оптичні характеристики вакуумних конденсатів, ансамбль точкових дефектів матеріалу.

Предмет досліджень - структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні властивості вакуумних конденсатів ZnTe і гетеросистем ZnTe-CdTe нанесених у квазірівноважних умовах.

Відповідно до поставлених задач використовувались такі **методи отримання та дослідження** зразків: конденсація плівок у КЗО, оптична та растрова мікроскопія, фрактографія, рентгеноструктурний аналіз, спектрофотометрія, фотолюмінесцентні дослідження, вимірювання темнових ВАХ та залежностей провідність (σ) – температура, метод інжекційної спектроскопії (ІС), моделювання ВАХ СОПЗ у випадку однорідного та неоднорідного просторового розподілу ЛС.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Уперше проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних (розмір зерна, текстура, фазовий склад) та субструктурних (рівень мікронапружень, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), концентрація ДП, густина дислокацій на межах та в об'ємі субзерен) особливостей плівок ZnTe залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації. При цьому встановлено, що:

- механізми збільшення розмірів ОКР та зменшення рівня мікрODEформацій у конденсатах у широкому інтервалі температур мають активаційний характер з енергією $\Delta E_1=0,02$ еВ та $\Delta E_2=0,11$ еВ;

- зі зростанням температури підкладки повна густина дислокацій ρ та

концентрація ДП α' у плівках ZnTe практично монотонно зменшується від $\rho = 21,4 \cdot 10^{13}$ лін/м² ($T_s = 323$ К) до $\rho = 7,8 \cdot 10^{13}$ лін/м² ($T_s = 773$ К) та від $\alpha' = 0,67\%$ до $\alpha' = 0,04\%$.

2. Встановлено фізико-технологічні умови отримання високотекстурованих однофазних конденсатів сполуки з низьким рівнем мікрODEформацій, малою концентрацією ДП та дислокацій в об'ємі стовпчастих зерен ($T_e = 973$ К, $T_s = 523-773$ К), придатних для приладового використання.

3. Досліджені оптичні, електрофізичні характеристики плівок ZnTe, нанесених методом КЗО, їх ансамбль точкових дефектів. Отримані спектральні залежності коефіцієнтів пропускання, заломлення та екстинкції плівок і розраховані значення $n_\infty = 2,43-2,60$, $k_\infty = 0,012-0,016$. З використанням методів аналізу ВАХ СОПЗ, σ - T -залежностей та люмінесцентних досліджень у забороненій зоні (ЗЗ) полікристалічного матеріалу виявлені ЛС з енергіями залягання: $E_{t1} = 0,05$ eВ; $E_{t2} = (0,14-0,15)$ eВ; $E_{t3} = (0,20-0,21)$ eВ; $E_{t4} = (0,32-0,34)$; $E_{t5} = (0,42-0,43)$ eВ; $E_{t6} = (0,51-0,52)$ eВ; $E_{t7} = (0,57-0,58)$ eВ; $E_{t8} = (0,69-0,70)$ eВ і концентраціями $N_t = (10^{13}-10^{15})$ см⁻³. З використанням літературних даних проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам.

4. Уперше досліджено вплив просторової неоднорідності конденсатів ZnTe чи споріднених матеріалів за товщиною та наявності приповерхневих станів, розміщених на одній або обох межах поділу з металічним контактом чи іншим напівпровідником, на точність визначення параметрів ЛС у напівпровіднику методом аналізу їх ВАХ СОПЗ:

- встановлено, що просторова неоднорідність матеріалу та наявність приповерхневих станів може призводити до асиметрії ВАХ СОПЗ в області високих напруг зміщення, навіть у випадку дослідження симетричних структур метал-напівпровідник-метал;
- проведені розрахунки корегувальних коефіцієнтів δ_1 та δ_2 , що враховують

просторову неоднорідність матеріалу, показали, що максимальна похибка визначення енергії залягання пасток (E_t) методом ВАХ СОПЗ при ігноруванні цього факту не перевищує 15 %, в той же час похибка у визначенні концентрації ЛС N_t може сягати 1-3 порядки за величиною. Це може призвести до неправильної інтерпретації експериментальних даних, отриманих зазначеним методом;

- з використанням результатів моделювання проведено корегування результатів визначення параметрів ЛС точкових дефектів у плівках ZnTe.

5. При оптимальних фізико-технологічних умовах ($T_e=973$ К, $T_s=523-623$ К для ZnTe та $T_e=923$ К, $T_s=823$ К для CdTe) конденсації напівпровідникових шарів отримані гетеросистеми ZnTe/CdTe. При цьому встановлено, що:

- у випадку нанесення плівок ZnTe на підшар CdTe при низьких температурах підкладки $T_s < 573$ К вплив цього підшару на структурні та субструктурні характеристики плівок ZnTe неістотній;

- при підвищенні температури конденсації до $T_s = 623$ К відбувається гетероепітаксіальне наростання шару ZnTe на підшарі CdTe у межах кристалітів останнього, що приводить до збільшення розміру зерен та ОКР у плівках ZnTe, покращення досконалості їх текстури, збільшення періоду ґратки матеріалу в площині (111);

- при підвищенні температури нанесення плівок ZnTe тунельний механізм струмоперенесення через ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ змінюється на емісійно-рекомбінаційний, який є характерним для систем з більш досконалою межею поділу матеріалів. Визначені основні параметри, що характеризують механізми струмоперенесення у структурах.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані у роботі результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Нова інформація про кристалічну структуру та субструктуру, хімічний склад, морфологію поверхні плівок ZnTe, їх оптичні та електрофізичні характеристики, спектр ЛС залежно від фізико-

технологічних умов конденсації сприяє подальшому розвитку основ матеріалознавства бінарних сполук A_2B_6 і може бути використана для пояснення і прогнозування властивостей конденсатів та гетеросистем на їх основі.

Особистий внесок дисертанта полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, що стосуються дисертаційного дослідження. Постановлення мети і задачі дослідження, вибір експериментальних та теоретичних методик, обговорення отриманих результатів проводилося разом із науковим керівником. Автор особисто одержував полікристалічні плівки телуриду цинку для проведення структурних та електрофізичних досліджень, виготовляв ГП на основі конденсатів ZnTe, вимірював ВАХ та залежності провідність-температура, вивчав оптичні властивості одношарових структур, а також здійснював обробку отриманих результатів. Дисертант розробив алгоритми і склав відповідні програми для з'ясування впливу просторової неоднорідності зразків на точність визначення параметрів ЛС у плівках ZnTe методом аналізу ВАХ СОПЗ. Дослідження структурних характеристик плівок рентгенівським методом проводилося за допомогою та консультації ст. наукового співробітника ІПФ НАНУ Данильченка С.М. Обробка ВАХ СОПЗ методом ІС проводилася разом з доцентом кафедри інформатики СумДУ Тиркусовою Н.В. Люмінесцентні дослідження виконувалися за допомогою та при консультації співробітника ІФ НАНУ професора Гнатенка Ю.П. Особисто автором підготовлені статті [176, 195] та тези доповідей [200]. Статті [168, 169, 177, 178, 193, 196, 199] і тези [182, 194] написано у співавторстві.

Основна частина результатів представлялася автором на наукових конференціях та семінарах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях і семінарах: Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА (Львів, 2006 р., 2007 р.); Міжнародній

науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», СЕМСТ (Одеса, 2006 р., 2008 р.); 6-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (Lviv, Ukraine, 2006); Конференції молодих вчених і аспірантів “ІЕФ” (Ужгород, 2007 р., 2009 р.); XI Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, МКФТТП (Івано-Франківськ, 2007 р.); III Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Одеса, 2007 р.); International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP) XII, (Berlin, Germany, 2007); 22-nd Nordic Semiconductor Meeting, NSM-22 (Stockholm, Sweden, 2007); 6-th International Conference on Inorganic Materials (Dresden, Germany, 2008); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2008” (Київ, 2008 р.); International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies” (Riga, Latvia, 2008), IV Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Запоріжжя, 2009 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані у 23 публікаціях, серед яких 9 статей у виданнях, що входять до переліку ВАК України.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків та переліку літературних посилань. Дисертація викладена на 168 сторінках, містить 54 рисунків і 13 таблиць. Список використаних джерел складається із 200 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ ЦИНКУ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Фізичні властивості телуриду цинку та його застосування

Телурид цинку є типовим представником групи сполук A_2B_6 . Це прямозонний напівпровідник з шириною зони $E_g = 2,26$ еВ при кімнатній температурі і $E_g = 2,39$ еВ при $T = 4,2$ К. Температура плавлення матеріалу складає $T_{пл} = 1513$ К, густина становить $\rho_0 = 5,633 \cdot 10^3$ кг/м³. Його теплота сублімації дорівнює $Q = 119,2$ кДж/моль, а ентальпія утворення $\Delta H = -117,5$ кДж/моль. В умовах термодинамічної рівноваги телурид цинку кристалізується у кубічній структурі сфалериту. Період ґратки сполуки складає $a = 0,61033$ нм, відстань між атомами Zn і Te становить 0,363 нм. Температурний коефіцієнт лінійного розширення при кімнатній температурі дорівнює $\alpha_0 = 8,4 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [8, 9, 15-17].

Можливість керування електричними властивостями матеріалу визначається його областю гомогенності. Область існування ZnTe досить асиметрична, у температурному інтервалі від кімнатної температури аж до температури плавлення вона лежить з боку телуру (рис. 1.1 а). Стехіометричний склад ZnTe при 300 К відповідає 66,12 ваг. % Te та 33,98 ваг. % Zn (50,0048 ат. % Te) [18]. Особливості фазової діаграми приводять до того, що ZnTe має у своєму складі надлишок телуру і в результаті, як правило, виявляє електропровідність лише діркового типу незалежно від умов одержання і характеру легування матеріалу [8, 15, 19]. Складність отримання матеріалу *n*-типу провідності шляхом введення донорних домішок обумовлена явищем самокомпенсації [19]. Лише останнім часом з'явилися роботи, де отримані монокристали та плівки ZnTe леговані Al або двома домішками Al, N, які мають *n*-тип провідності [20, 21]. Це дозволило авторам [22] створити перші *p-n*- переходи на основі ZnTe.

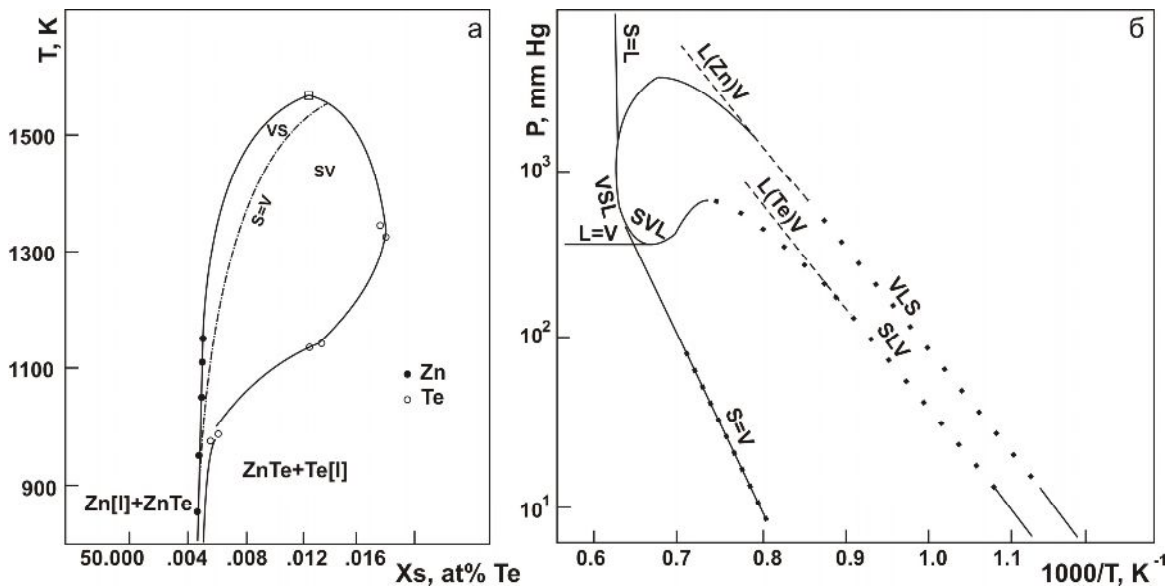


Рис. 1.1. Фазова діаграма сполуки ZnTe [18]

Провідність телуриду цинку, як і інших матеріалів групи A_2B_6 , може бути значно (на кілька порядків) змінена шляхом термообробки у парі власних компонентів [8, 9, 15]. Зміна електричних властивостей напівпровідника обумовлена порушенням його стехіометричного складу. Нестехіометричні дефекти, а ними у кристалах ZnTe є одно та двозаряджені вакансії цинку, при цьому виступають у ролі мілких акцепторів. Домінуючими за концентрацією дефектами у матеріалі при $T > 1213$ К, як показано у [23-25], все ж є двозаряджені вакансії. Елементи першої групи таблиці Менделєєва у телуриді цинку теж є мілкими акцепторами [8, 26-28], які мають глибину залягання $E = 0,06-0,15$ еВ. Енергії іонізації власних дефектів та деяких домішок у $^{33}\text{ZnTe}$ за різними даними наведені на рис. 1.2.

Пружність пари ZnTe при конгруентному випаровуванні визначається виразом $\log P = -10740,9/T + 9,647$ (мм. рт. ст.) [18]. Матеріал має високі значення тисків пари (0,64 атм.) поблизу точки плавлення (рис. 1.1 б), що ускладнює виготовлення зразків з розплаву, але створює сприятливі умови для вирощування кристалів та тонких плівок з парової фази [8, 15]. При випаровуванні ZnTe дисоціює, його газова фаза являє собою суміш пари компонентів сполуки, молекули халькогеніду там майже відсутні. Пара цинку

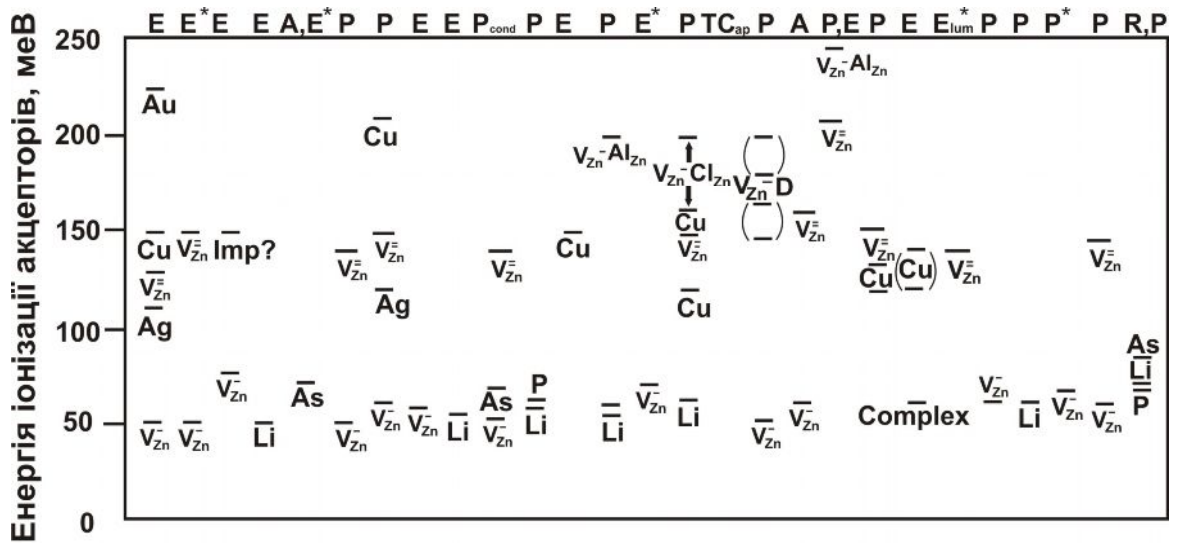


Рис. 1.2. Енергії залягання власних та домішкових дефектів у 33 ZnTe за даними різних авторів [28]. Методи дослідження: E – електронний транспорт; A – оптичне поглинання; P – фотолюмінісценція; P_{cond} – фотопровідність; T_{C_{ap}} – термічно активована ємнісна спектроскопія; E_{lum} – електролюмінісценція; R – раманівська спектроскопія

у суміші є моноатомною, одночасно телур може перебувати як в одноатомному, так і у двоатомному стані, при цьому другий стан переважає [8, 9, 15].

Електрофізичні властивості матеріалу визначаються параметрами та конфігурацією його 33. ZnTe є прямозонними напівпровідником у якого абсолютні екстремуми зони провідності та валентної співпадають у \vec{k} - просторі (\vec{k} - хвильовий вектор електрону) і знаходяться у точці Γ – центрі зони Брілюєна (рис.1.3). Валентна зона складається з трьох підзон. Верхні валентні зони

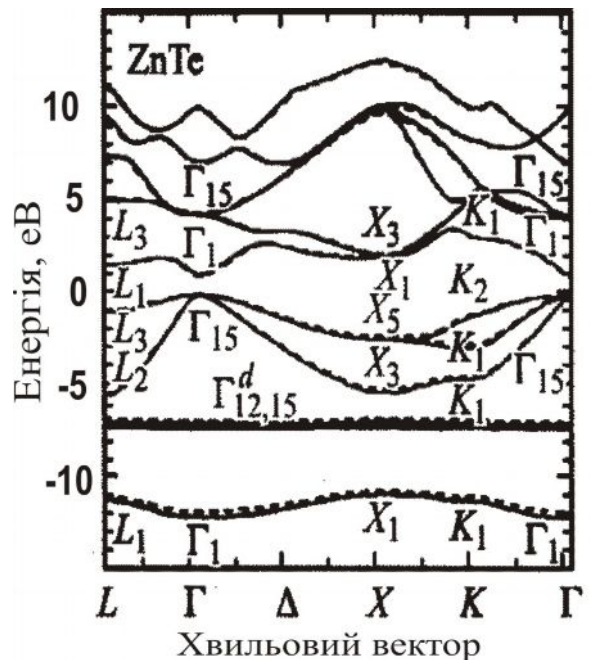


Рис. 1.3. Енергетична зонна структура ZnTe зі структурою сфалериту [29, 30]

вироджені при $\vec{k} = 0$ і є параболічними, їм відповідають важкі та легкі дірки з ефективними масами m_{lp} та m_{hp} . Нижня валентна зона Γ_7 відщеплена від цих зон енергетичним зазором $\Delta_0 = 0,57-0,59$ еВ внаслідок спин-орбітальної взаємодії [29, 30]. Рухливість дірок у матеріалі становить $\mu_p = 110$ см²/В·с, їх ефективна маса дорівнює $m_{lp} = 0,154 \cdot m_0$, $m_{hp} = 0,695 \cdot m_0$ [8, 9, 15].

Основні фізичні властивості телуриду цинку наведені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Основні властивості ZnTe [8, 9, 15-17]

Параметри кристалічної ґратки ZnTe типу сфалерит	
Стала ґратки, a	0,61033 нм
Концентрація Zn у вузлах ґратки, n_0	$1,469 \cdot 10^{22}$ см ⁻³
Густина, ρ_0	$5,633 \cdot 10^3$ кг/м ³
Іонність за Філіпсом, I_{Ph}	0,609
Молярна маса, μ	$193 \cdot 10^{-3}$ кг/моль
Електрофізичні властивості	
Ширина ЗЗ, E_g	2,26 (300 К), 2,389 еВ (4 К)
Температурна залежність ширини ЗЗ, γ	$5 \cdot 10^{-4}$ еВ/К
Рухливість електронів, μ_e	340 см ² /В·с
Рухливість дірок, μ_p	110 см ² /В·с
Ефективна маса електронів m_e^*	$0,2 m_0$
Ефективна маса дірок m_{lp} , m_{hp}	$0,154 m_0$, $0,695 m_0$
Густина станів в зоні провідності, N_c	$2,24 \cdot 10^{24}$ м ⁻³
Густина станів в валентній зоні, N_v	$1,60 \cdot 10^{25}$ м ⁻³
Діелектрична проникність, ϵ/ϵ_∞	9,7/7,3
Термодинамічні та інші властивості твердого стану	
Температура плавлення, $T_{пл}$	1513 К
Ентальпія утворення, ΔH	-117,5 кДж/моль
Питома теплота плавлення, q	15,6 ккал/моль
Коефіцієнт термічного розширення, α_0	$8,4 \cdot 10^{-6}$ К ⁻¹
Коефіцієнт заломлення, n	2,72
Модуль Юнга, E_G	64 ГПа

Фізичні особливості матеріалу обумовили його використання. Завдяки великій ширині ЗЗ ZnTe часто застосовується в якості бар'єрного матеріалу при створенні різного роду низькорозмірних структур (квантових точок,

квантових ям, надграток) на основі сполук A_2B_6 [8, 10, 15, 31]. Велику увагу привертають люмінесцентні властивості ZnTe. На основі цього матеріалу у наш час створені емісійні світлодіоди з відтворювальними характеристиками, які випромінюють в зеленому діапазоні спектра ($\lambda = 550$ нм) [32].

Телурид цинку, легований Cr, Co, V, має квантовий вихід люмінесценції близький до 100% і є перспективним матеріалом для створення ефективних компактних лазерів інфрачервоного діапазону, що перенастроюються та працюють при кімнатній температурі [33-35].

Крім цього телурид цинку є перспективним матеріалом для виготовлення перемикаючих пристроїв, фотодетекторів, терагерцових приладів [8, 9, 15, 36, 37]. В оптоелектроніці він використовується для створення буферних шарів до HgCdTe-детекторів, резисторів, прозорих нагрівальних елементів, електромагнітних захисних шарів, пасивуючих покриттів, тощо [37, 38]. ZnTe був одним з перших матеріалів у якому спостерігалися СОПЗ [39]. У наш час цей напівпровідник вважається перспективним для створення інжекційних фотоприймачів, які мають високу чутливість у спектральному діапазоні від ультрафіолету до інфрачервоної області [3].

В останні роки значно зріс інтерес до вивчення полікристалічних плівок ZnTe. Це пов'язано з тим, що цей матеріал може бути використаний в якості базових шарів тандемних та електрохімічних сонячних елементів (СЕ) [1], а також вікон фотоперетворювачів на основі ГП $p\text{-ZnTe}-n\text{-CdTe}$ [4] та $p\text{-ZnTe} - n\text{-Zn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ [5]. Основним недоліком ГП CdTe-ZnTe є висока густина приповерхневих станів на межі розділу, що обумовлено неспівпаданням періодів ґратки a_1 та a_2 матеріалів пари [40, 41].

Завдяки низькій спорідненості з електроном ($\chi = 3,56$ eV) та малому розриву валентних зон з телуридом кадмію ($\Delta E_v \sim 0,1$ eV), ZnTe є ідеальним перехідним прошарком між $p\text{-CdTe}$ та металічним тильним контактом СЕ [42, 43]. Це обумовило використання ZnTe як високостабільного, низькоомного контакту до $p\text{-CdTe}$ у полікристалічних перетворювачах сонячної енергії на основі ГП CdS/CdTe, ZnSe/CdTe та деяких інших [42-45].

Останнім часом особливу увагу також привертають інтегровані сцинтиляційні детектори $p\text{-ZnTe} - n\text{-ZnSe}(\text{Te})$ та $n\text{-CdSe} - p\text{-ZnTe} - \text{ZnSe}(\text{Te})$ [46, 47]. У такій системі сцинтилятором виступає монокристал $\text{ZnSe}(\text{Te})$, а ГП виконаний у вигляді плівкової структури. Особливістю цієї структури є те, що область фоточутливості ГП $n\text{-CdSe} - p\text{-ZnTe}$ добре узгоджена з положенням максимуму люмінесценції сцинтилятора, що суттєво підвищує її ефективність.

1.2. Структурні, електричні, оптичні характеристики плівок ZnTe

1.2.1. Методи отримання плівок ZnTe

Для отримання тонких плівок ZnTe в наш час використовують велику кількість різних методів, основними з яких є: електроосадження [4, 5, 48-51], високочастотне катодне [43, 52] та реактивне розпилення [53], метод осадження з водних розчинів [54] та електрохімічних іонно-обмінних реакцій [55], електронно-променево [35], імпульсне лазерне [56] та термічне випаровування сполуки [57-66] або її окремих компонент [67, 68], метод гарячої стінки (сублімація у замкненому об'ємі) [69-71], молекулярно-променево епітаксія [45, 72-74] та металорганічна епітаксія з газової фази [75-79]. Кожен з вказаних вище методів має як свої переваги, так і свої недоліки.

В залежності від виду підкладок, на які проводиться конденсація ZnTe , та методу осадження, можна одержати як полікристалічні [43, 48-72], так і монокристалічні плівки [45, 73-79]. Епітаксіальні плівки телуриду цинку, як правило, отримують на орієнтуючих монокристалічних підкладках з GaAs [45, 80-82], Si [83] або ZnTe [20, 21, 75] методами, які дозволяють наносити шари в умовах конденсації, близьких до термодинамічно рівноважних: молекулярно-променевою епітаксією [20, 73], металорганічною епітаксією з газової фази [21, 75, 76] або сублімацією у замкненому об'ємі [80, 83].

Для отримання полікристалічних плівок звичайно використовують неорієнтуючі підкладки зі скла [35, 43, 51, 52, 56, 58-66, 69, 70], скла з

підшаром окису олова [4, 5, 48], титану [51], цинку [55], сталі [50]. При нанесенні плівок при підвищених температурах матеріал підкладки повинен бути узгоджений з ZnTe за коефіцієнтом лінійного розширення.

У роботах [48-52, 54-64, 67-70, 72, 73, 75-83] автори одержували нелеговані плівки ZnTe, в той час як у [35, 43, 53, 65, 66, 71, 74] здійснена спроба отримати шари леговані різними домішками. В більшості робіт для легування сполуки використовувалася мідь, сурма або азот.

У подальшому основу увагу приділимо огляду робіт, де полікристалічні плівки ZnTe були отримані методами випаровування речовини у вакуумі.

1.2.2. Структурні властивості вакуумних конденсатів ZnTe

В результаті досліджень вакуумних конденсатів ZnTe встановлено, що їх структурні характеристики в основному визначаються температурою підкладки T_s , на яку відбувається конденсація, та методом конденсації [56-70, 84]. Стехіометричні плівки, отримані на нагрітих підкладках сублімацією у вакуумі шихти сполуки, як правило, мають полікристалічну структуру стійкої кубічної модифікації. У випадку, якщо $T_s < 373$ К, можуть утворюватися конденсати з аморфною структурою [35, 56, 62]. Такі ж особливості росту зберігаються при співвипаровуванні ZnTe і Te. Якщо одночасно з телуридом цинку випаровувати цинк, картина змінюється. Такі плівки мають двофазну структуру, де наряду з кубічною фазою у конденсатах спостерігається гексагональна [84]. При збільшенні температури підкладки вміст гексагональної фази зростає. Гексагональні кристали в основній своїй масі є дуже мілкими (10^{-1} - 10^{-2} мкм) і виявляються лише електронграфічно [84]. В процесі відпалів плівок ZnTe при $T_s = 773$ К під надлишковим тиском одного з компонентів сполуки гексагональна фаза переходить у кубічну, незалежно від того при якому тиску відбувається відпал. Кристаліти обох фаз плівок, отриманих на підкладках, нагрітих нижче 473 К, мають велику кількість структурних дефектів. Зі збільшенням T_s їх кількість зменшується.

Звичайно [52, 54, 60, 69] плівки ZnTe мають текстуру росту [111], але

іноді зустрічаються інші текстури [84]. Розмір зерна в вакуумних конденсатах ZnTe складає 0,1-1 мкм і залежить від товщини плівки та режимів її нанесення. Період ґратки матеріалу становить $a = 0,6120$ нм в шарах, отриманих термічним випаровуванням [62] та $a = 0,6106$ нм у конденсатах, нанесених високочастотним катодним розпиленням у вакуумі [52]. Автори роботи [85] встановили, що в плівках ZnTe, одержаних випаровуванням з використанням електронно-променевої гармати, період ґратки матеріалу визначається товщиною шару і збільшується від $a = 0,6079$ нм до $a = 0,6090$ нм при збільшенні її від $d = 62$ нм до $d = 600$ нм. Слід відзначити, що період ґратки матеріалу авторами цих робіт розраховувався за рефlekсами, які знаходяться на малих кутах, що веде до великої похибки визначення a .

У роботах [48, 52, 62, 69, 85] за уширенням дифракційних ліній (111) з використанням формули Дебая-Шерера визначені параметри субструктури плівок ZnTe. Розмір ОКР в конденсатах, отриманих методом катодного розпилення, складав $L = 14,1-23,3$ нм при товщині плівок $d = (0,25-1,7)$ мкм. При цьому він зростає при збільшенні d . Для таких конденсатів було характерним відхилення концентрації компонентів сполуки від стехіометричного складу в сторону надлишку телуру (46 ат % Zn, 54 ат% Te) [52].

Відповідно розмір ОКР у конденсатах ZnTe, нанесених термічним випаровуванням [62], слабо залежав від температури їх осадження і змінювався в інтервалі $L = (13,8-16,5)$ нм при товщині плівок $d = 140$ нм (табл. 1.2). Це відповідало густині дислокацій в шарах, яка складала $\rho = (0,37-0,53) \cdot 10^{14}$ лін/м². Рівень мікрореформацій в конденсатах лежав в інтервалі значень $\varepsilon = (2,1-2,5) \cdot 10^{-3}$. Він визначався авторами за зміною періоду ґратки a матеріалу шихти та плівки, що є методично неправильно, оскільки a визначається стехіометрією матеріалу, яка змінюється в процесі нанесення шарів.

Структурні характеристики плівок ZnTe, отриманих термічним випаровуванням

T_s , К	(hkl)	2θ , град	d_{hkl} , нм	a , нм	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{13}$ лін/м ²	Посилання
303	(111)		0,3535	0,6120	15,0	2,298	4,38	[62]
373	(111)		0,3549	0,6150	16,5	2,098	3,67	
423	(111)		0,3551	0,6100	13,8	2,496	5,27	
293	(111)	29,2	0,354	0,6089	57,3	-	-	[69, 70]
	(222)	60,8	0,177	0,6110	24,4	-	-	
450	(111)	29,2	0,354	0,6089	42,2	-	-	
	(220)	48,9	0,216	0,6109	41,6	-	-	
	(311)	58,2	0,184	0,6102	25,8	-	-	
	(222)	60,9	0,177	0,6110	32,3	-	-	

Децо більший розмір ОКР ($L=20-30$ нм) був знайдений у плівках ZnTe, отриманих методом вакуумного випаровування та легованих міддю [66]. При цьому він зменшувався від 28 нм до 19 нм при зростанні швидкості нанесення шарів від 0,3 нм/с до 1 нм/с. Відпал плівок при температурі 533 К протягом 30 хвилин у вакуумі приводив до збільшення розмірів ОКР на (3-10) нм, ефект був більш виражений в плівках з меншим зерном.

Необхідно відзначити, що у роботах [52, 62, 66] авторами не розділяли внесок в уширення рентгенівських ліній від мікронапружень та мілкодисперсності плівок, тому отримані значення параметрів їх субструктури є завищеними. Більш правильний підхід до визначення субструктурних характеристик плівок ZnTe застосували автори робіт [48, 85]. Вони використали графічний метод Хола, який дозволяє розділити внесок в фізичне розширення дифракційного піка від дисперсності ОКР та присутності мікродеформацій. Було встановлено, що у плівках ZnTe, осаджених на скляні підкладки при кімнатній температурі методом випаровування з використанням електронно-променевої гармати, розмір ОКР збільшувався від $L = 26,1$ нм до $L = 80,0$ нм при збільшенні товщини шарів від $d = 564$ до $d = 600$ нм [85]. Для таких плівок був характерним досить високий рівень мікродеформацій, який складав $\varepsilon = (5,3-8,6) \cdot 10^{-3}$.

Особливу зацікавленість з точки зору вивчення субструктурних характеристик плівок ZnTe викликає робота [48], де досліджені шари, отримані методом електроосадження. Автори за розширенням рентгенівських ліній роздільно визначили розмір ОКР та рівень мікронапружень в плівках. Розмір ОКР в конденсатах складав $L = (44,7-78,0)$ нм, рівень мікронапружень змінювався в інтервалі $\varepsilon = (3,62-6,36) \cdot 10^{-3}$. При підвищенні температури отримання шарів та збільшенні їх товщини L збільшувалося, а ε зменшувалося. В подальшому, за цими даними були розраховані густина дислокацій та концентрація ДП у конденсатах в залежності від їх d та T . Концентрація дислокацій у плівках змінювалась в інтервалі $\rho = (4,9-15,1) \cdot 10^{14}$ лін/м², концентрації ДП становила $\alpha = (1,5-8,5)\%$, зменшуючись при збільшенні d . Основні результати роботи [48] наведені на рис. 1.4.

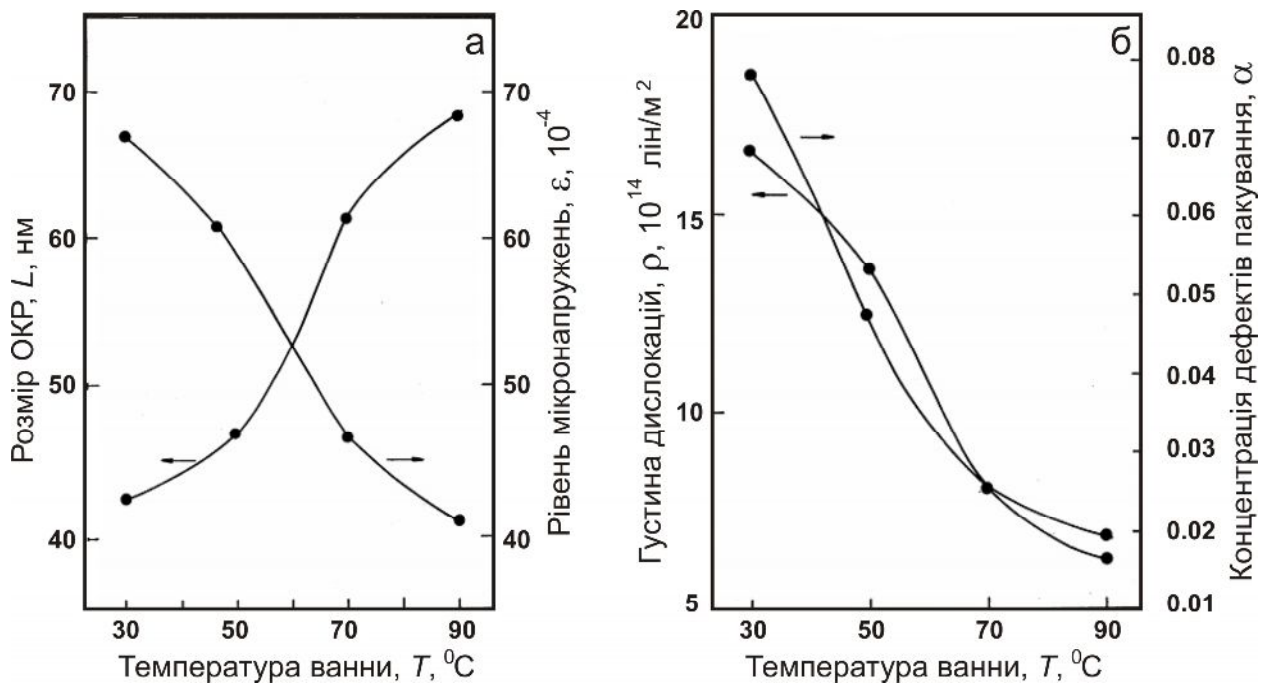


Рис. 1.4. Залежність розмірів ОКР, рівня мікронапружень (а), густини дислокацій, концентрації ДП (б) у плівках ZnTe, отриманих електроосадженням, від температури ванни [48]

В роботі [57], методом зворотного резерфордівського розсіювання (RBS) встановлено, що плівки ZnTe, отримані термічним випаровуванням із ефузійної комірки, мають склад, який суттєво змінюється за товщиною шару.

Поверхня плівки була збагачена цинком, а об'єм – телуrom.

Робіт, присвячених вивченню плівок ZnTe, отриманих конденсацією у КЗО, мало [69, 70, 86]. У [70] досліджені структурні та оптичні характеристики плівок халькогеніду, нанесених при $T_s = 293-450$ К ($T_e = 1000-1250$ К) на скляні підкладки, у [69] вивчені деякі електричні властивості цих конденсатів. Отримані у [69] шари мали полікристалічну структуру кубічної модифікації, разом з тим у [70] автори стверджують, що конденсати ZnTe містять гексагональну фазу. Для плівок була характерна текстура [111], яка погіршувалася після ряду відпалів шарів при $T = 475$ К. Авторами визначені період ґратки матеріалу плівок, розмір ОКР, шорсткість поверхні шарів. Деякі з цих результатів наведені у табл. 1.2. Слід відзначити, що при визначенні L автори використовували формулу Дебая-Шеррера, нехтуючі присутністю у плівках мікродеформацій.

Розрахунок періоду ґратки матеріалу плівок у [69] проводився як за відбиваннями від кристалографічних площин (111) (табл. 1.2), так і з використанням екстраполяційного методу Нельсона-Рілі, що є більш методично правильним. Період ґратки матеріалу, знайдений за рефлексом (111), складав $a = 0,6089$ нм, в той час як екстраполяційний метод дав значення $a = 0,6142$ нм. Цей період за даними авторів не залежав від температури конденсації плівок.

В [70] досліджені температурні залежності провідності плівок ZnTe. Показано, що електричні характеристики свіжесконденсованих шарів є нестабільними і змінюються при відпалах. Однак вже після другого відпалу спостерігалася відтворювальність $\sigma - T$ залежностей. З їх нахилу автори [70] визначили енергію активації провідності шарів, яка лежить у інтервалі 0,75-1,20 еВ. В подальшому ці ж автори дослідили деякі структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок CdTe, легованих Zn [87]. В [86] досліджені плівки твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з $x = 0,4$, отриманих методом конденсації у КЗО.

1.2.3. Електричні та оптичні характеристики плівок ZnTe, отриманих у вакуумі

Дослідження електричних властивостей полікристалічних плівок ZnTe показали, що в залежності від умов нанесення їх питомий опір змінюється від $\rho_R = 5 \cdot 10^1$ до $\rho_R = 10^9$ Ом·см [52]. Величина ρ_R в основному визначається температурою конденсації. Низькоомні плівки звичайно конденсувалися на підкладках, які мають температуру $T_s < 400$ К, а високоомні при $T_s > 480$ К. В інтервалі температур підкладки 400-480 К можна отримати як низько-, так і високоомні плівки сполуки. У меншій мірі на питомий опір впливають температура випаровувача, матеріал та ступінь очищення підкладки, відстань від підкладки до випарника, тиск залишкових газів при конденсації. Суттєвим чинником, який визначає питомий опір плівок ZnTe, також є їх товщина [84].

В [35] досліджені температурні залежності провідності нелегованих та легованих ванадієм плівок ZnTe, отриманих електронно-променевим випаровуванням. З нахилу σ - T залежностей автори визначили енергію активації провідності зразків, яка для нелегованих плівок склала $E_1 = 0,48$ - $0,51$ еВ, $E_2 = 0,89$ еВ, $E_3 = 0,94$ - $0,96$ еВ та $E_4 = 0,98$ - $1,03$ еВ. Такі ж дослідження високоомних ($R = 8,7 \cdot 10^9$ - $8 \cdot 10^{11}$ Ом) плівок, отриманих високочастотним катодним розпиленням, дали наступний результат - $E = 0,48$ еВ.

Для полікристалічних плівок ZnTe характерним є утворення високих потенціальних бар'єрів на межах зерен [58]. В результаті провідність шарів у сильних полях ($E_0 > 1,3 \cdot 10^6$ В/м) часто визначається механізмом Пула-Френкеля [58, 61].

Автори [60] встановили, що зарядоперенесення у структурі Al-ZnTe-Al при високих напругах зміщення обумовлено СОПЗ. Досліджені плівки мали досить високий питомий опір $\rho_R = (10^2$ - $10^5)$ Ом/м і дуже низьку рухливість носіїв заряду ($\mu_p = 1,5 \cdot 10^{-9}$ м²/В·с). Виходячи з моделі присутності у матеріалі ЛС з моноенергетичним рівнем енергії, автори визначили з ВАХ СОПЗ густину пасток у плівках. Вона виявилася дуже високою: $N_t = (4,2$ - $8,4) \cdot 10^{23}$ м⁻³.

Оптичні властивості плівок ZnTe вивчалися у роботах [52, 57, 62, 69, 70, 84, 85]. Було встановлено, що вони залежать від структурних особливостей конденсації та умов їх отримання. Найбільш суттєвий вплив на оптичні властивості плівок здійснюють температури підкладки та випаровувача, післяростова термообробка.

В [62] показано, що ширина ЗЗ матеріалу плівок халькогеніду цинка зменшується від 2,3 еВ до 2,02 еВ при збільшенні температури конденсації від 303 до 423 К. Коефіцієнт заломлення конденсатів (n) монотонно зменшується при збільшенні довжини хвилі випромінювання від $n = 2,9$ ($\lambda = 0,7$ мкм) до $n = 2,62$ ($\lambda = 2,2$ мкм). Ця залежність добре описується виразом $n^2(\lambda) = n_\infty^2 + b^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ [52].

1.3. Визначення параметрів ЛС у напівпровідниках методом аналізу ВАХ СОПЗ

1.3.1. Основні підходи до визначення параметрів ЛС у напівпровідниках методом аналізу ВАХ СОПЗ

Метод, що заснований на аналізі ВАХ СОПЗ при різних температурах і освітленості, у теперішній час набув широкого використання для одержання інформації про параметри ЛС у високоомних органічних та неорганічних напівпровідникових матеріалах [88-100]. При цьому розроблено два основних підходи для аналізу ВАХ.

Підхід, що є загально визнаним, базується на розв'язанні так званої прямої задачі експерименту. У цьому випадку параметри ЛС із експериментальних ВАХ СОПЗ одержують шляхом їх порівняння з теоретичними кривими, розрахованими у припущенні, що у ЗЗ напівпровідника присутні деякі модельні розподіли пасток носіїв заряду [39, 89]. Як правило, задачу вдається розв'язати для найпростіших випадків – моноенергетичного [101], однорідного [102], експоненціального [103], подвійного експоненціального [104] та гаусового [105, 106] розподілів пасток за енергіями в наближенні

слабкого або сильного заповнення ЛС [39, 89]. Цей підхід має принципові недоліки, які докладно розглянуті у [107, 108]. Вони призводять до суттєвого зменшення інформативності прямого методу, а також деякої некоректності результатів, одержаних за його допомогою. Незважаючи на це, цей підхід продовжує використовуватися для дослідження ЛС і у наш час [96-100].

Принципово інший підхід, позбавлений недоліків загальновідомого – це так званий метод ІС, для обробки ВАХ СОПЗ запропонований та розвинутий у роботах [107-118]. Він базується на розв'язанні зворотної задачі експерименту. Метод ІС дозволяє знайти функцію $h(E)$, яка описує енергетичний розподіл ЛС у 33 досліджуваних зразків, безпосередньо з експериментальних ВАХ, шляхом їх диференціальної обробки. Відповідні вирази наведені у роботах [111-118]. В результаті виникає можливість одержання найбільш повної та коректної інформації про основні параметри глибоких пасток у матеріалі такі, як їх глибина залягання (E_t) та концентрація (N_t). Можливості, межі застосування та роздільна здатність методу ІС докладно розглянуті у [107, 108].

Необхідно відмітити, що при обох підходах до аналізу ВАХ, як правило, вважається, що просторовий розподіл ЛС у зразках є однорідним [88-118]. Це припущення є придатним у випадку монокристалічних об'ємних матеріалів, але навряд чи може бути використаним для полікристалічних або аморфних плівок, одержаних вакуумною конденсацією чи іншими методами. Добре відомо, що у цьому випадку поблизу підкладки формується перехідний шар з підвищеним вмістом дефектів, які можуть виступати пастками [119].

Додаткові ЛС також виникають на міжфазних поверхнях напівпровідник-метал або напівпровідник-напівпровідник [120], які є обов'язковим елементом приладових структур. Відповідно концентрація ЛС у зразках буде змінюватися за товщиною. Просторова неоднорідність матеріалу може суттєвим чином вплинути на вигляд ВАХ СОПЗ та привести до некоректності визначення параметрів ЛС у напівпровідникових шарах.

1.3.2. Врахування впливу просторової неоднорідності зразків на точність визначення параметрів ЛС

Вплив просторової неоднорідності зразків на вигляд основних виразів, що описують ВАХ СОПЗ, теоретично проаналізовано у роботі [89]. Автори вважали, що функцію, яка описує розподіл ЛС, можна розбити на дві частини, що залежать тільки від енергії та просторової координати $h(E, x) = h(E) \cdot S(x)$, де $h(E)$ - функція, що описує енергетичний, а $S(x)$ - просторовий розподіл пасток. Просторовий розподіл ЛС описувався експоненціальною функцією або функцією Гауса з максимумом на одному чи двох електродах. Ці функції мали вигляд:

$$S(x) = 1 + A \cdot \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right), \quad S(x) = 1 + B \cdot \left[\exp\left(-\frac{x}{x_0}\right) + \exp\left(-\frac{(d-x)}{x_0}\right) \right], \quad (1.1)$$

$$S(x) = 1 + C_1 \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{x_0^2}\right), \quad S(x) = 1 + C_1 \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{x_0^2}\right) + C_2 \cdot \exp\left(-\left(\frac{(d-x)}{x_0}\right)^2\right), \quad (1.2)$$

де x - відстань від катоду; d - товщина зразка; A , B і x_0 - деякі константи, що характеризують просторовий розподіл пасток.

В результаті аналізу було показано, що врахування просторової неоднорідності зразків не приводить до зміни виду виразів, що описують ВАХ СОПЗ та напругу заповнення пасток U_{TFL} , однак реальну товщину зразків при цьому потрібно замінити деякою ефективною, яка визначається співвідношенням [89]

$$d_{ef} = \left[\frac{(2m+1)}{(m+1)} \int_0^L \left(\int_0^z S(x) dx \right)^{m/(m+1)} dt \right]^{(m+1)/(2m+1)}, \quad (1.3)$$

де $m = \left(1 + \frac{2\pi\sigma_t^2}{16k^2T^2} \right)^{1/2}$ - для випадку енергетичного розподілу пасток, що

описується функцією Гауса; $m = l = \frac{T_c}{T} = \frac{d(\ln j)}{d(\ln U)} - 1$ - для енергетичного

розподілу, що описується експонентою.

Тут d_{ef} – ефективна товщина зразка; k – стала Больцмана; T – температура вимірювання; T_c – параметр енергетичного розподілу пасток; σ_t – напівширина гаусівського розподілу; j – густина струму, що протікає крізь зразок; U – зовнішня напруга.

У цьому випадку для довільного енергетичного розподілу ЛС може бути записаний закон подібності $j/d(d/d_{ef}) = f[U/d^2 \cdot (d/d_{ef})^2]$. У подальшому автори [89] провели розрахунок залежностей d_{ef}/d від d/x_0 , для різних значень сталих A, B, C_1, C_2, x_0 . Деякі з них наведені на рис. 1.5.

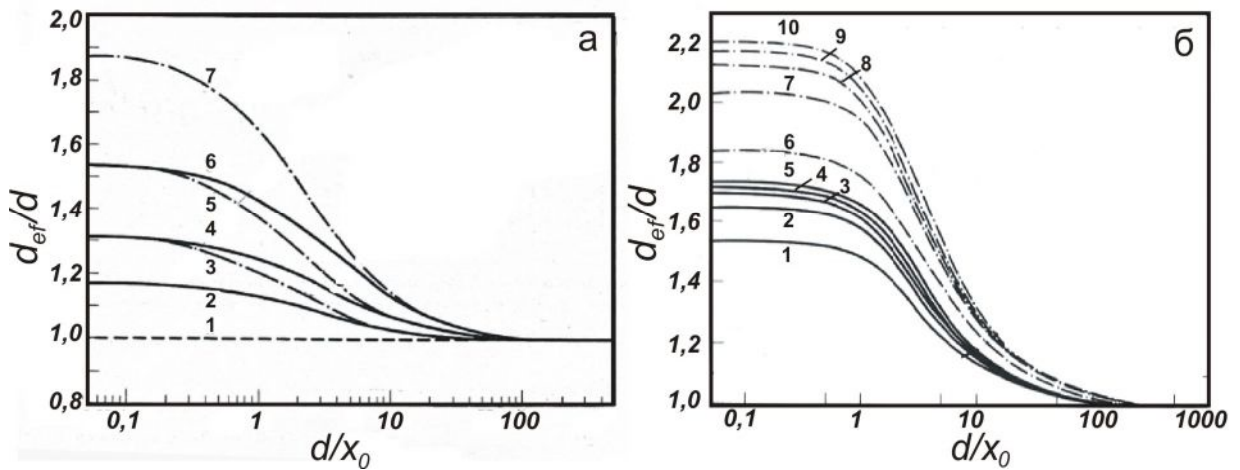


Рис. 1.5. Залежність d_{ef}/d від d/x_0 для пасток з експонентним розподілом рівнів за енергією і у просторі (співвідношення 1.1), при $l=2$ (а); гаусовим розподілом рівнів за енергією і у просторі (співвідношення 1.2) (б) [89]:

$S(x)=1$ (1); $A=0,5$ (2); $A=1$ (3); $A=2$ (4); $B=0,5$ (5); $B=1$ (6); $B=2$ (7); (а)

$C_1=1, C_2=1$: $m=1$ (1); $m=2$ (2); $m=3$ (3); $m=4$ (4); $m=5$ (5); (б)

$C_1=2, C_2=2$: $m=1$ (6); $m=2$ (7); $m=3$ (8); $m=4$ (9); $m=5$ (10); (б)

З графіків видно, що суттєве відхилення відношення d_{ef}/d від одиниці проявляється тільки в області, де товщина зразка d мала. Це означає, що вплив неоднорідності просторового розподілу ЛС найбільш сильно проявляється в зразках з малою товщиною, тобто в плівках. Тому для більш точного визначення параметрів пасток у тонких шарах напівпровідників обов'язково необхідно враховувати їх просторову неоднорідність.

Слід відмітити, що оскільки функції $S(x)$ у виразах (1.1)-(1.2) не нормовані на одиницю, отримані авторами [89] залежності скоріше відображають зміну середньої концентрації ЛС $\langle S \rangle = \frac{1}{d} \int_0^L S(x) dx$ від параметрів розподілів, ніж вплив неоднорідності просторового розподілу пасток на остаточні результати. ВАХ структур з об'ємними та приповерхневими ЛС з перших принципів для деяких часткових випадків розраховані в [121].

Експериментально присутність пасток, розподілених у просторі, у плівках органічних напівпровідників, була підтверджена у [122]. Као і Хуанг вимірювали ВАХ конденсатів антрацену залежно від їх товщини. Плівки розміщували між двома срібними електродами, отриманими напиленням на скляну підкладку у вакуумі при $T = 333$ К. Аналіз ВАХ свідчить, що струм j через зразки був пропорційний U^3 . Це вказує на експоненціальний розподіл пасток усередині ЗЗ матеріалу, при цьому параметр l виявився рівним 2. Оскільки залежність j від L виявилася нелінійною, автори пов'язують це з просторовою неоднорідністю зразків.

1.4. Властивості ГП з шаром ZnTe

1.4.1. Механізми зарядоперенесення через ГП

ГП називають контакт двох напівпровідників, які розрізняються структурними та електрофізичними параметрами: кристалічною структурою, шириною ЗЗ, величиною електронної спорідненості, діелектричними сталими, ефективною масою тощо. Внаслідок цього експериментальне дослідження ГП та їх теоретичний опис набагато складніші ніж у випадку p - n -переходів [40, 123]. Як правило, матеріали досліджених гетеросистем мають монокристалічну структуру [14, 41].

ВАХ ідеального p - n - переходу описується моделлю Андерсона [40, 41, 123]. Ця модель нехтує присутністю зарядів на межі розділу

напівпровідників, обумовлених приповерхневими станами. У цьому випадку теорія зарядоперенесення через ГП являє собою узагальнення теорії перенесення струму через гомоперехід. Приклади побудови зонної діаграми ГП для випадку ідеального спряження матеріалів та основні вирази, що описують розриви зон, ємність та контактний потенціал двошарової структури, наведені у [40, 41, 124].

Хоча модель Андерсона зазвичай використовується для побудови енергетичних діаграм анізотипних ГП, залежність струму від напруги та температури реальних структур вона описує погано. Крім того, експериментальні значення струму через двошарову структуру виявляються значно меншими ніж дає ця модель. Андерсон пояснює це високою ймовірністю відбивання носіїв заряду від межі розділу [40, 41]. Це припущення частково відкидається в емісійній моделі Перлмана-Фойхта, де враховується існування «пічку» на енергетичних діаграмах ГП [40, 123]. Відповідно струм через перехід обмежується емісією носіїв через цей «пічок». Однак, далеко не завжди експериментальні результати з вивчення ВАХ ГП вдається пояснити цією моделлю. У області великих прямих струмів ВАХ реальних переходів зазвичай відрізняється від того, що дає модель Перлмана-Фойхта [40, 41, 123]. Ці розходження свідчать, що існує ще якийсь механізм протікання струму через ГП, не розглянутий раніше.

Для пояснення особливостей проходження струму через деякі реальні ГП Далегою була запропонована модель, яка враховує існування на міжфазній межі тонкого прошарку речовини з спотвореною кристалічною ґраткою та високою швидкістю рекомбінації носіїв заряду [40, 41]. Електрони і дірки досягають цієї межі за допомогою термічної емісії з енергетичних зон матеріалів гетеропари через відповідні енергетичні бар'єри. Фактично у моделі, яка отримала назву емісійно-рекомбінаційної, ГП являє собою два послідовно з'єднані контакти метал-напівпровідник.

Важливою особливістю дифузійної, емісійної та емісійно-рекомбінаційної моделей є те, що вони приводять до однакового виразу, який

описує ВАХ ГП. Цей вираз не відрізняється від того, що описує ВАХ гомопереходів, і має вигляд [40, 123]:

$$I = I_d - I_c = I_0 \left[\exp\left(\pm \frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right], \quad (1.4)$$

де

$$I_0 = I_{00} \exp\left(-\frac{eU_{k0}}{AkT}\right), \quad (1.5)$$

де I_0 – струм насичення ГП; e – заряд електрона; U – зовнішня напруга, що прикладена до $p-n$ - переходу; A – діодний коефіцієнт або коефіцієнт ідеальності переходу; I_{00} – константа, що не залежить від температури; U_{k0} – висота потенційного бар'єра на переході при відсутності зовнішньої напруги.

У виразі (1.4) знак плюс відповідає прямій гілці ВАХ, мінус – оберненій. Механізм струмоперенесення визначає тут величину коефіцієнта ідеальності переходу A та струму насичення I_0 . Сам же механізм зарядоперенесення через міжфазну границю при цьому визначається присутністю приповерхневих станів, видом зонної діаграми ГП, ступенем легування шарів та ін. [14, 40, 123, 124].

Окрім описаних вище моделей струмоперенесення через ГП, запропоновані також тунельна та тунельно-рекомбінаційна моделі. У цьому випадку зарядоперенесення визначається процесами, які не залежать від температури вимірювання. Особливості цих моделей докладно розглянуті у [40, 41, 123]. Якщо струм через ГП визначається нетепловими процесами, його ВАХ може бути записана у вигляді

$$I = I_0 \left[\exp(\pm \alpha U) - 1 \right], \quad (1.6)$$

де

$$I_0 = I_{00} \exp(\beta T). \quad (1.7)$$

Тут I_0 , α , β – константи, які не залежать від U та T .

Легко помітити, що співвідношення (1.4) та (1.6) при прямій напрузі

лінійаризуються у координатах $\ln I - U$. При цьому кут нахилу прямої до осі x , у випадку нетеплових струмів, не залежить від T (ВАХ, зняті при різних температурах вимірювання, є паралельними), в той час як у випадку теплових струмів він тим більший, чим менша температура вимірювання (рис.1.6.)

Встановлено, що прямі гілки ВАХ більшості відомих анізотипних монокристалічних ГП описуються співвідношенням (1.6) при зміщеннях U , які більші ніж деяке критичне (воно залежить від T), і співвідношенням (1.4) при менших зміщеннях [41].

Механізм струмоперенесення через ГП в основному визначається станом межі розділу, тобто ступенем невідповідності ґраток напівпровідників та вибраною технологією отримання структури. В полікристалічних ГП потрібно враховувати вплив міжкристалічних меж на електричні властивості структури [123, 125, 126].

Відстань між найближчими поверхневими дефектами, які можуть виникати на ГП внаслідок невідповідності параметрів кристалічної ґратки монокристалічних матеріалів (x), і мінімальна концентрація поверхневих станів (N_s) для кубічних ґраток і напряму (100) можуть бути розраховані за формулами [14, 40]

$$x_N = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{2}(a_1 - a_2)}, \quad N_s = \frac{4(a_1^2 - a_2^2)}{a_1^2 a_2^2}, \quad (1.8)$$

де a_1, a_2 – сталі ґраток матеріалів ГП.

В цілому ряді досліджень [14, 40, 41, 123] було показано, що при збільшенні кількості дефектів на межі ГП відбувається зміна механізму

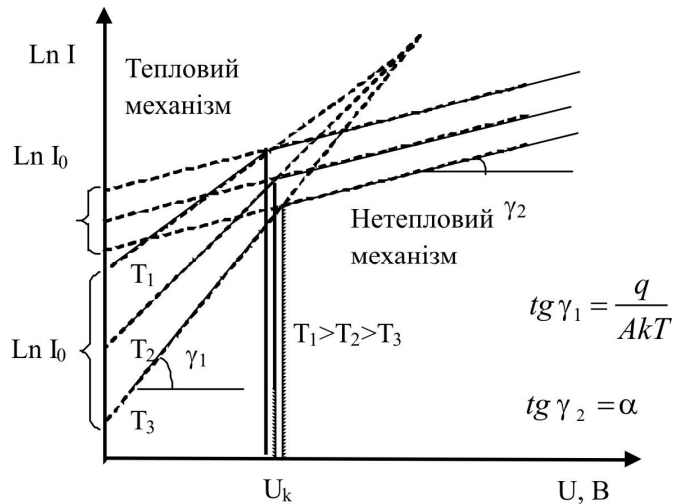


Рис. 1.6. Типові експериментальні ВАХ реальних ГП для випадків теплових та нетеплових механізмів перенесення через структуру

перенесення носіїв через нього. При цьому погіршуються випрямляючі та інші характеристики напівпровідникових приладів. При невідповідності параметрів ґратки матеріалів ГП меншій 1% відбувається їх гетероепітаксіальне спряження, в результаті поверхневі стани на міжфазній границі не виникають. У цьому випадку зарядоперенесення через структуру добре описується моделлю Андерсона. При більшій невідповідності сталих ґратки матеріалів ($>1\%$) на гетерограниці виникає густа сітка дислокацій, тоді потрібно приймати до уваги присутність додаткових зарядів локалізованих на приповерхневих станах. Модель Андерсона тут не працює [41, 123].

Нарешті при неузгодженості періодів ґратки матеріалів більшій 4% на їх межі розділу виникає дуже велика кількість приповерхневих станів ($< 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Рівень Фермі у цьому випадку локалізується поблизу середини ЗЗ напівпровідників незалежно від його положення в об'ємі матеріалу [123]. Міжфазна поверхня стає подібною металічному прошарку, а ГП можна представити у вигляді двох послідовно з'єднаних бар'єрів Шотки. Тут працює модель Далєги. Таким чином, в результаті погіршення якості міжфазної поверхні ГП, дифузійний механізм зарядоперенесення, як правило, змінюється на рекомбінаційно-генераційний, а потім тунельний [40, 123].

Ідентифікація механізму перенесення заряду через ГП дозволяє говорити про якість його межі розподілу. Найбільш прийнятні експлуатаційні властивості мають монокристалічні переходи, близькі до ідеальних, для яких основним механізмом струмоперенесення є дифузійний.

1.4.2. Властивості ГП ZnTe-інша сполука групи A_2B_6

ГП, утворенні сполуками групи A_2B_6 , досліджуються вже більше 40 років. В основному вивчені структури, де на монокристалічну підкладку з однієї сполуки різними методами нанесена епітаксіальна плівка іншої сполуки [14, 40, 41]. Всі можливі комбінації між ZnTe та іншими халькогенідами, які можуть утворювати анізотипні ГП, систематизовані у

таблиці 1.3. Саме ці ГП вивчалися дослідниками.

Таблиця 1.3

Основні властивості матеріалів у ГП шар ZnTe-сполука A_2B_6 [17, 40, 41]

ГП	Стаб. фаза	Тип провідн	$\alpha \cdot 10^{-6}$, K^{-1}	a_1 , нм	a_2 , нм	x , нм	N_s , cm^{-2}
ZnTe/CdS	ZB-W	<i>p-n</i>	4,5 (a \perp c) 2,9 (a c)	0,61033	0,41368, 0,67136	9,99	95,3
ZnTe/CdSe	ZB-W	<i>p-n</i>	4,65 (a \perp c) 3,25 (a c)	0,61033	0,4298, 0,7015	186,5	4,99
ZnTe/CdTe	ZB-ZB	<i>p-n</i>	4,90	0,61033	0,64834	-	-
ZnTe/ZnS	ZB-ZB	<i>p-n</i>	6,14	0,61033	0,54093	3,47	285,1
ZnTe/ZnSe	ZB-ZB	<i>p-n</i>	9,44	0,61033	0,56687	6,05	159

Як видно з таблиці, тільки пара ZnTe/CdSe близька до ідеального ГП, в інших випадках відмінність параметрів кристалічних ґраток сполук складає декілька відсотків і тому, властивості таких систем визначаються приповерхневими дефектами.

Одним з найбільш дослідженим є ГП ZnTe/ZnSe. Це пояснюється гарними люмінесцентними властивостями ZnSe і ZnTe та надіями на отримання ефективних світлодіодів на зелену і блакитну області спектру. Ці ГП отримувалися і досліджувалися у роботах [14, 41, 127-131]. Деяко слабше вивчені ГП ZnTe/CdS та ZnTe/ZnS, отриманню яких присвячені роботи [14, 41, 132-136].

Великий інтерес, як для дослідження фізичних процесів на гетерограниці, так і для практичного використання має ГП ZnTe/CdSe, оскільки невідповідність ґраток напівпровідників у цій парі є меншою ніж 2% [14, 40, 41, 47, 137-141]. Матеріали цієї двошарової структури є достатньо широкозонними, що робить перспективним її використання у якості джерела випромінювання у видимій області. Вивчення ВАХ ГП *p-ZnTe/n-CdSe* свідчить про дифузійний механізм перенесення струму через структуру при малих напругах зміщення та рекомбінаційний при більших. При кімнатній

температурі коефіцієнт ідеальності ГП дорівнює $A = 1,68-2,04$ в області дифузії носіїв заряду та $A = 2,73-3,41$ при їх рекомбінації [14].

Найменш дослідженими серед різних ГП на базі сполук A_2B_6 є структури ZnTe/CdTe. Їх вивченню присвячені роботи [4, 38, 142-145]. Фактично, перші такі ГП були отримані тільки декілька років тому. Для виготовлення двошарових систем ZnTe/CdTe автори [142, 143] використали метод твердофазних реакцій заміщення, який дозволяє отримати ряд твердих розчинів на межі розділу напівпровідників. Як підкладки були застосовані монокристалічні пластини p -ZnTe або n -CdTe з електричним опором 1-10 Ом. Після механічного і хімічного полірування вони піддавалися ізотермічному відпалу при надлишковому тиску Cd + CdTe або Zn + ZnTe декілька годин. Температура відпалу складала 800-1100 К. В результаті ерозії підкладки і протіканню реакцій заміщення утворювалися гетероепітаксіальні ГП ZnTe/CdTe. На протилежному боці пластин формувалися омичні контакти з індію (CdTe) та золота (ZnTe).

Авторами [142, 143] досліджувалися темнові та світлові ВАХ ГП, спектральні характеристики фотоструму. Було встановлено, що отримані ГП характеризувалися коефіцієнтом випрямлення який складав $k = 10^4$ при напрузі зміщення 1-2 В. Їх напруга відсічки становила 1-1,2 В при кімнатній температурі і змінювалася лінійно при зміні T за законом $U_i = U_i^0 - \gamma T$, де U_i^0 – напруга відсічки при 0 К. Коефіцієнт γ дорівнював $(2-4) \cdot 10^{-3}$ В/К.

Залежності струму від напруги ГП p -ZnTe/ n -CdTe у напівлогарифмічному масштабі характеризувалися двома різними ділянками і при $eU > 3kT$ описувалися виразом

$$I = I_{01} \exp\left(\pm \frac{eU}{AkT}\right) + I_{02} \exp(\alpha U) \exp(\beta T), \quad (1.9)$$

де параметри α і β змінювалися в інтервалі значень: $\alpha = (12-17) \text{ В}^{-1}$; $\beta = (3-5) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$; коефіцієнт ідеальності переходу дорівнював $A = 2$.

Такий механізм струмоперенесення автори [142, 143] пов'язують з

тунельно-рекомбінаційними процесами в області просторового заряду. З нахилу залежностей Ареніуса для струму насичення вони визначили енергію активації процесу, яка виявилася рівною $U_{k0} = 1,9$ В. Ці значення відповідають ширині ЗЗ твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Te$ при $x = 0,5$, який утворюється на межі розділу напівпровідників. ККД перетворення сонячної енергії дослідженими ГП не перевищував 5%.

Полікристалічні ГП $p-ZnTe/n-CdTe$ отримані та вивчені у [144]. Плівки $ZnTe$ товщиною 2-3 мкм, леговані Cu , були нанесені методом гарячої стінки на скляні підкладки з прошарком SnO_2 , який слугував струмопровідним електродом. Після цього тим же методом осаджувався тонкий шар ($d = 0,5-1$ мкм) твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ з $x = 0,6$. Нарешті зверху наносилася плівка $CdTe$ легованого In , товщиною 4-6 мкм (серія 2). Струмоз'ємний контакт з індію до цього шару одержувався термічним випаровуванням у вакуумі. У іншій серії зразків (серія 1) прошарок твердих розчинів був відсутній.

Авторами [144] були досліджені темнові та світлові ВАХ ГП $p-ZnTe/n-CdTe$ при різних температурах. Вони характеризувалися коефіцієнтом випрямлення який складав $k = 6 \cdot 10^3$ при напрузі 1 В. Напруга відсічки була дещо нижчою ніж у [142, 143] і становила $U_t^0 = 0,8$ В при 300 К, але також описувалася лінійним законом з $\gamma = 2,1 \cdot 10^{-3}$ В/К. При цьому дифузійний потенціал у зразках другої серії був більший ніж у першої.

Було встановлено, що при $T > 320$ К для серії 1 та при $T > 250$ К для серії 2 залежності струм-напруга описуються рівнянням (1.4), де коефіцієнт $A = 2$. Це свідчить про те, що струмоперенесення у цьому температурному інтервалі визначається емісійно-рекомбінаційним механізмом. При менших T експериментальні результати описувалися співвідношенням (1.6), характерним для тунелювання носіїв заряду, де $\alpha = 12$ В⁻¹; $\beta = 5 \cdot 10^{-2}$ К⁻¹.

Авторами [144] встановлено, що введення проміжного прошарку твердих розчинів на межі розділу напівпровідників покращує фотоелектричні характеристики ГП $p-ZnTe/n-CdTe$ при їх освітлені: напруга холостого ходу SE при цьому збільшувалася від 0,7 до 0,8 В, густина струму короткого

замикання зростала від 4 mA/cm^2 до 6 mA/cm^2 .

ГП ZnTe/CdTe/Ga(In), ZnTe/CdTe/CdHgTe на склі з прошарком SnO₂(F) були отримані у [4] методом електроосадження. У подальшому їх використали для перетворення сонячної енергії. Напруга холостого ходу відповідних СЕ склала 0,525 В. Як вважають автори [4], шари ZnTe є перспективним матеріалом для вікон плівкових фотоперетворювачів сонячної енергії.

Деякі структурні характеристики шарів CdTe і ZnTe, нанесених електронно-променевим випаровуванням у вакуумі на скло, одразу після одержання ($T_{sZnTe} = 300, 350, 400 \text{ K}$, $T_{sCdTe} = 350 \text{ K}$) та після серії відпалів до температур 450, 500 і 600 К вивчені у [145].

Аналіз літературних джерел свідчить що в ГП на основі сполук A₂B₆ з великою невідповідністю періодів ґратки, незалежно від методів їх отримання і структури епітаксialного шару, прямі струми є або рекомбінаційними, або тунельно-рекомбінаційними [14, 40, 41, 127-145]. Тільки в монокристалічному переході ZnTe/CdSe приповерхневі стани не впливають суттєво на струмоперенесення через ГП, відповідно цей процес може бути описаний моделлю Андерсона.

Висновки до розділу 1

Аналіз літератури свідчить, що плівки ZnTe та ГП на їх основі знайшли широке застосування у багатьох галузях мікро- та оптоелектроніки, геліоенергетики. Наприклад, цей матеріал може бути використаний як базовий шар електрохімічних СЕ, а також в якості вікон звичайних та тандемних фотоперетворювачів на основі ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ та деяких інших, тильних омичних контактів до шару $p\text{-CdTe}$ в перетворювачах сонячного випромінювання на основі гетеросистем CdS/CdTe. Важливим з екологічної точки зору є те, що ZnTe не містить у своєму складі важкого металу – кадмію.

Разом з тим, до структури тонких полікристалічних плівок ZnTe, які можуть використовуватися у приладових структурах, пред'являються жорсткі вимоги. Зокрема, вони повинні мати однофазну структуру з низьким рівнем мікро- і макронапружень, ДП, двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією. Структурно досконалі шари халькогенідів, завдяки можливості проводити процес в умовах близьких до термодинамічно рівноважних, дозволяє отримувати метод конденсації у КЗО. Разом з тим аналіз літературних джерел свідчить, що структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні характеристики плівок ZnTe, отриманих цим методом, і їх залежність від фізико-технологічних умов нанесення вивчені недостатньо. Ще менше вивчені властивості ГП ZnTe-CdTe.

Електрофізичні та оптичні властивості плівок ZnTe визначаються їх ансамблем точкових дефектів. Для знаходження параметрів ЛС у матеріалі широке використання набув метод аналізу ВАХ в режимі СОПЗ. Так ZnTe був одним з перших матеріалів, у яких спостерігалися інжекційні струми. При інтерпретації ВАХ СОПЗ вважається, що досліджувані зразки є просторово однорідними. Найбільш важливим є вимірювання параметрів ЛС в багат шарових приладових структурах, де приповерхневі стани приводять до їх просторової неоднорідності. Вплив цього фактору на надійність визначення параметрів ЛС з ВАХ СОПЗ в наш час не досліджений.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Аналіз літературних джерел визначив основні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Виявити вплив фізико-технологічних параметрів конденсацій на структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні особливості плівок ZnTe, нанесених методом КЗО:

- розробити методику конденсації тонких плівок ZnTe у КЗО на неорієнтованих підкладках;
- визначити умови нанесення структурно досконалих шарів сполуки;
- дослідити деякі електрофізичні та оптичні властивості плівок ZnTe та виявити їх зв'язок зі структурними властивостями конденсатів;
- дослідити спектр власних точкових дефектів у матеріалі, як основний чинник, що впливає на електрофізичні та оптичні властивості плівок.

2. Визначити вплив зміни концентрації ЛС за товщиною напівпровідникового шару та присутності приповерхневих станів, на надійність визначення параметрів пасток з ВАХ СОПЗ:

- провести теоретичне дослідження впливу просторової неоднорідності зразків на вигляд ВАХ СОПЗ;
- визначити корегуючі коефіцієнти, які б дозволили врахувати вплив неоднорідності матеріалу на надійність визначення таких параметрів пасток, як їх глибина залягання та концентрація;
- врахувати вплив просторової неоднорідності при визначенні параметрів ЛС в досліджуваних плівках ZnTe.

3. Дослідити електрофізичні характеристики ГП ZnTe/CdTe в залежності від фізико-технологічних режимів їх отримання:

- з метою встановлення механізмів росту шарів ZnTe на CdTe, провести комплексне дослідження структурних та субструктурних характеристик

шарів у цій структурі в залежності від фізико-технологічних умов її виготовлення;

- вибрати оптимальні умови створення ГП ZnTe/CdTe з характеристиками, придатними для практичного використання.

Для вирішення поставлених задач були застосовані експериментальні та теоретичні методи, які наведені у цьому розділі.

2.1. Обладнання та методика одержання плівок ZnTe

Тонкі плівки телуриду цинку були отримані у вакуумній установці ВУП-5М (ВАТ “Selmi”, м. Суми) при тиску залишкових газів у камері не більше ніж $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Необхідність одержання конденсатів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро- і макронапружень, ДП, двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією обумовила вибір методу випаровування сполуки у КЗО. Цей метод дозволяє отримувати плівки в умовах близьких до термодинамічно рівноважних, де ростуть структурно досконалі шари халькогенідів [13, 14]. Важливою особливістю методу є те, що парова фаза знаходиться у невеликому об'ємі, обмеженому нагрітими стінками. В результаті компоненти сполуки, що виникають при її дисоціації, не видаляються за межі цього об'єму. Це сприяє отриманню плівок, близьких за складом до стехіометричних [14]. Ще однією важливою перевагою синтезу плівок сполук A_2B_6 у КЗО є високий тиск пари халькогеніду у процесі конденсації, що перевищує тиск залишкових газів у вакуумному об'ємі на величину $\sim 10^3$ [146]. Це сприяє зменшенню забруднення плівок ZnTe неконтрольованими домішками з залишкової атмосфери вакуумної камери.

Схема пристрою, що використовувався для конденсації плівок ZnTe у КЗО наведена на рис. 2.1.

Основним конструктивним елементом пристрою є керамічний монолітний циліндр (1), який утворює відсік для випаровування напівпровідникової речовини – телуриду цинку (2). Внизу відсіку

розташований випаровувач, виконаний у вигляді тонкої вольфрамової стрічки (3). За допомогою регулювання величини струму, що протікає через стрічку, можна змінювати тиск пари речовини, яка випаровується і відповідно швидкість нанесення плівок. Підкладка (5), на яку здійснювалося нанесення шарів телуриду цинку, закріплювалася на тримач (6) з нагрівальним елементом (8). В процесі нанесення плівок, підкладка за допомогою маніпулятора, притискувалася до КЗО герметизуючи його. Для зменшення конденсації речовини, що випаровувалася, на стінки КЗО, вони нагрівалися за допомогою нагрівального елемента (9). Температура цього нагрівача обиралась таким чином, щоб конденсація речовини відбувалася тільки на підкладці (5). Для контролю температури випарника та підкладки використовувалися хромель-алюмелієві термопари (7, 11), сигнал від яких надходив до мультиметрів, за якими і визначалася температура. Для запобігання теплопередачі між КЗО і об'ємом вакуумної камери, керамічний циліндр разом із нагрівачем був оточений металевим екраном (10).

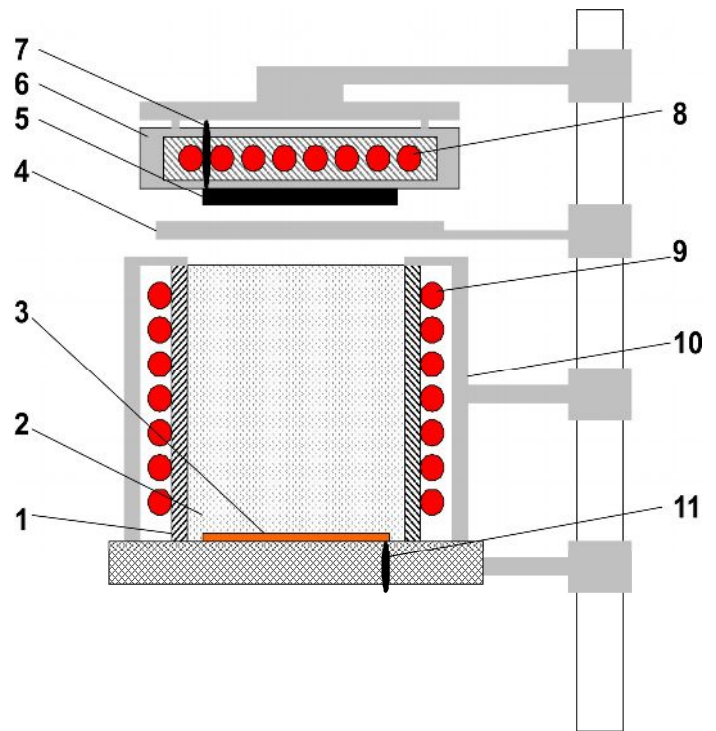


Рис. 2.1. Схема пристрою для синтезу плівок ZnTe у КЗО: 1 – стінки КЗО; 2 – випарний відсік; 3 – випаровувач; 4 – заслінка; 5 – підкладка; 6 – тримач підкладки; 7, 11 – термопари; 8, 9 – нагрівальні елементи; 10 – тепловий екран

Температура випарника при нанесенні плівок ZnTe становила $T_e = 973$ К. Температура підкладки змінювалась в діапазоні $T_s = 323-873$ К. Час конденсації шарів звичайно становив $t = 5-10$ хв. Він визначався

заслінкою (4). Після закінчення процесу конденсації вона встановлювалася між підкладкою та випаровувачем, а всі нагрівачі вимикалися. Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалося у вакуумі.

Нанесення плівок телуриду цинку проводилося на різні типи неорієнтованих підкладок (ситал, скло). Для дослідження електрофізичних властивостей плівок, перед їх конденсацією на ці підкладки наносився струмопровідний підшар хрому (нікелю), який узгоджений з ZnTe за коефіцієнтом термічного розширення. Крім того інколи використовувалися струмопровідні підшари з інших матеріалів (наприклад Mo). Тонкий підшар Cr (Ni) наносився термічним випаровуванням з використанням стандартного обладнання ВУП-5.

Гетеросистеми CdTe / ZnTe були отримані за такою методикою. Конденсація плівок телуриду кадмію здійснювалася на очищенні скляні підкладки з підшаром молібдену в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних: $T_e = 923$ К, $T_s = 823$ К. При цих температурах росли плівки зі стовпчастою структурою та великим розміром зерна [147]. Товщина шарів була оптимальною для поглинання сонячного випромінювання і складала $d = (5-7)$ мкм. Після цього на підшар CdTe наносилась більш тонка (1-2 мкм)

плівка ZnTe. Температура випаровувача при конденсації становила $T_e = 973$ К, а температура підкладки змінювалася у діапазоні $T_s = 523 \div 623$ К. Ці умови нанесення відповідали режимам, коли плівки ZnTe мали найбільшу структурну досконалість. Нанесення конденсатів одночасно здійснювалося як на скляну підкладку, так і на підшар CdTe (рис. 2.2). Це дало можливість провести порівняльний аналіз структурних та

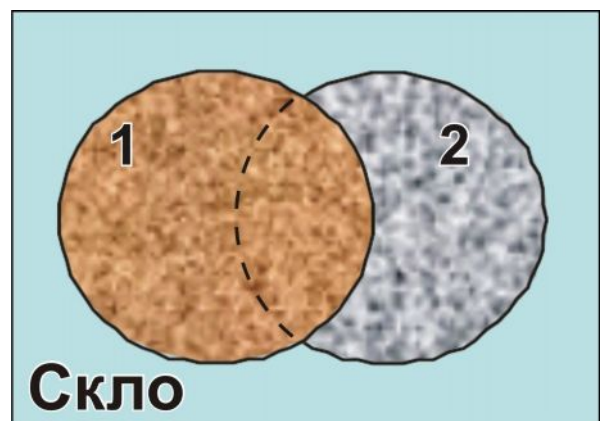


Рис. 2.2. Схема отримання плівок ZnTe (1) на підшарі CdTe (2) методом КЗО для структурних досліджень

субструктурних характеристик плівок ZnTe, отриманих безпосередньо на склі та на підшарі CdTe. Верхні струмоз'ємні контакти до багатошарової структури виготовлені з срібла – шляхом термічного нанесення у вакуумі.

2.2. Методики вивчення структурних особливостей конденсатів

2.2.1 Дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу

Морфологія поверхні плівок досліджувалася методами оптичної (МІМ-7), растрової мікроскопії (РЕММА-102) та з використанням лазерного мікроскопу (KEYENCE VK-9700). Середній розмір зерен (D) в шарах знаходився методом Джефріса [148] за формулою $D = k_0 \sqrt{S/M^{-2}n_z}$, де k_0 – коефіцієнт форми зерна; S – площа ділянки на мікрознімку; M – збільшення; n_z – число зерен на вибраній ділянці. Товщина плівок та механізм росту визначались методом фрактографії, шляхом фотографування поверхні сколу плівки. Шорсткість конденсатів визначалась методом інтерферометрії зі зміщеною фазою, в результаті будувались профілограми поверхні тонких шарів. Подальше знаходження середнеарифметичного відхилення профілю поверхні R_a проводилося у відповідності до стандарту ISO/R 468 [149].

Елементний склад плівок визначався методом рентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного аналізатора рентгенівського випромінювання (ЕДАР). Розрахунок концентрації при цьому проводився не менше ніж у п'яти точках на поверхні зразка з подальшим усередненням результатів. У ряді випадків вимірювання виконувалися на відділених від підкладки плівках вздовж сколу. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення [150, 151]:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.1)$$

де A_i – атомна вага i - го елемента ($A_{Zn}=65,39$; $A_{Te}=127,6$);

C_i – концентрації (атомні та масові) i - го елемента.

Відхилення складу плівок від стехіометрії визначалося як різниця між атомним відношенням в реальному $A_{n+\delta}B_{m-\delta}$ і точно стехіометричному A/B матеріалі $\Delta = (n + \delta)/(m - \delta) - n/m$.

2.2.2. Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження плівок ZnTe були виконані на рентгенодифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при таких параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ, $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за Бреггом-Брентано. Криві нормувалися на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей від досліджених зразків та еталона за довідником [152].

Текстура плівок оцінювалась за методом Харріса [153-156], який особливо зручний при дослідженні плоских зразків з віссю текстури, що орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полісна густина при цьому розраховувалася за формулою

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (2.2)$$

де I_i , I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для плівкового зразка та еталону;

N – кількість ліній присутніх на рентгенограмі.

Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i . У цьому випадку орієнтаційний фактор може бути розрахований із виразу

$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}$. В якості еталону нетекстурованого зразка використовувався порошок ZnTe.

Прецизійне визначення періоду кристалічної ґратки матеріалу a здійснювалося по положенню $K_{\alpha l}$ складової лінії (422) на кутах $2\theta \approx 76,40^\circ$, а там, де цей пік не фіксувався по положенню лінії (222), на кутах $2\theta \approx 51,84^\circ$ за допомогою співвідношення $a = \lambda \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2 \sin \theta}$, де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, (hkl) – індекси Мілера [153, 154]. Розділення K_{α} дублету проводилося методом Речінґера з використанням пакету прикладних програм DIFWIN.

Крім того, стала ґратки халькогеніду розраховувалася за допомогою екстраполяційних методів Бредлі - Джея та Нельсона - Рілі [153-156]. У першому випадку будувалися графіки у координатах $a - \cos^2 \theta$, у другому $a - \frac{1}{2} \cos^2 \theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right)$. Для апроксимації отриманих точок використовувався метод найменших квадратів. Перетин проведеної лінії з віссю абсцис дозволяє знайти період ґратки матеріалу з підвищеною точністю.

Рентгенографічний метод був також застосований для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікрODEформацій ε у тонких плівках ZnTe за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення дифракційного розширення, обумовленого фізичними (β_f) та інструментальними (b) ефектами, використані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [154-157]. Подальше розділення вкладів від дисперсності ОКР та мікрODEформацій проводилося графічним методом Холла, оскільки вони по різному залежать від кута дифракції. Відповідно будувалися графіки у координатах $\beta_f \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda) \cdot (E_{111} / E_{hkl})$ та $(\beta_f \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2 \cdot (E_{111} / E_{hkl})^2$, де E_{111} та E_{hkl} – модулі пружності Юнга у відповідних напрямках. Перетин прямих з віссю y дозволяє знайти l/L у випадку

апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих визначається рівнем мікродеформацій ε в плівках [157].

У більшості випадків при розрахунках параметрів субструктури плівок ZnTe вважалося, що вони є ізотропними, тоді $E_{111} = E_{hkl}$. Більш правильно, при визначені L та ε , враховувати анізотропію механічних властивостей конденсатів [157, 158]. Для розрахунків коефіцієнтів Юнга у цьому випадку можна використати співвідношення, наведені у [159]:

$$(E_{hkl})^{-1} = s_{11} - 2[(s_{11} - s_{12}) - 0,5 \cdot s_{44}] \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2), \quad (2.3)$$

де сталі пружної податливості s_{ij} легко розрахувати знаючи сталі пружної жорсткості c_{ij} :

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12}) \cdot (c_{11} + 2c_{12})}, \quad (2.4)$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12}) \cdot (c_{11} + 2c_{12})}, \quad (2.5)$$

$$s_{44} = (c_{44})^{-1}, \quad (2.6)$$

а орієнтаційний фактор визначається виразом

$$\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 = \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}, \quad (2.7)$$

де α_{ij} – у випадку кубічного кристалу косинуси кутів між напрямками $[hkl]$ та $[100]$.

Значення сталих пружної жорсткості c_{ij} для ZnTe взяті з [16] і дорівнюють $c_{11} = 7,11 \cdot 10^{10}$ Н/м², $c_{12} = 4,07 \cdot 10^{10}$ Н/м², $c_{44} = 3,13 \cdot 10^{10}$ Н/м².

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок ZnTe, зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Мілера. Для цього нами визначалися уширення B дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази плівок ZnTe. Для врахування внеску в розмиття рентгенівської лінії інструментального ефекту,

вимірювалася ширина b відповідних відбивань еталону. В якості еталону використана відпалена шихта телуриду цинку.

Крім цього мікродеформації та розміри ОКР в плівках, знаходилися методом апроксимації, з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [160, 161]. Хоча потрібна згортка не виражається простим чином, можна знайти зв'язок між β_{ε} , β_L , β . Тоді параметри субструктури плівок можуть бути знайдені із виразів [160]

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_{1f}^2 - \beta_{2f}^2}, \quad (2.8)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_{1f}^2 B_2 - \beta_{2f}^2 B_1}{16tg\theta_1(cB_2 - tB_1)}, \quad (2.9)$$

$$\text{де } t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}; \quad c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}; \quad \beta_{if} = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2};$$

θ_1 та θ_2 – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

B_i , b_i , β_{if} – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Як показали дослідження, фізичне уширення ліній (111) та (222) було більшим ніж (200) та (400). Якщо вважати, що ОКР є рівноосними, а додаткове уширення ліній (111) та (222) пов'язане з присутністю ДП, можна розрахувати концентрацію сумарної кількості деформаційних та ростових дефектів у плівках [157, 158]:

$$\alpha' = 1,5\alpha_{\rho} + \beta_{\rho} = 3,04 \left(\frac{1}{L_{(h00)}} - \frac{1}{L_{(hhh)}} \right) d_{(111)}, \quad (2.10)$$

де α_{ρ} – концентрація деформаційних ДП;

β_{ρ} – концентрація ростових ДП;

$d_{(111)}$ – міжплощинна відстань.

Для перевірки отриманих результатів проводилось незалежне визначення концентрації деформаційних дефектів у плівках за зміщенням

дифракційних піків від плівок. Використані еталонний та безеталонний методи [157].

Еталонний метод дозволяє визначити α_ρ за зміною відстані між парами дифракційних ліній (111) - (200) та (200)-(220) [157, 158]. Для пари ліній (111) - (200) розрахункове співвідношення має вигляд

$$\alpha_\rho = \frac{(2\theta_{200}^0 - 2\theta_{111}^0)_{etal} - (2\theta_{200}^0 - 2\theta_{111}^0)_{зраз}}{45(\sqrt{3}/\pi^2)(\text{tg}\theta_{200} + 0,5\text{tg}\theta_{111})}. \quad (2.11)$$

Як еталон використана відпалена шихта сполуки.

Безеталонний метод дозволяє розрахувати α із співвідношення

$$\alpha = \frac{\ln(\sin^2 \theta_1 / \sin^2 \theta_2) - \ln[(h^2 + k^2 + l^2)_1 / (h^2 + k^2 + l^2)_2]}{(Gj)_1 - (Gj)_2}, \quad (2.12)$$

де значення Gj для різних площин наведені у [158].

Відомо, що за величиною мікрореформацій ε та розміром ОКР L можна зробити оцінку середньої густини дислокацій у плівках ZnTe.

Усереднена за зразком густина дислокацій, що утворюють границі блоків, згідно з [158] дорівнює

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.13)$$

де n – число дислокацій на кожній з шести граней блоку.

Якщо дислокації розташовані переважно в середині субзерен, густину дислокацій отримаємо з виразу [158]

$$\rho_\varepsilon = \frac{K}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{b_E} \right)^2, \quad (2.14)$$

де 2ε – ширина розподілу мікрореформацій;

F – число, що враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при взаємодії з іншими дислокаціями;

b_B – модуль вектора Бюргерса;

K – константа, що залежить від виду розподілу мікродеформацій.

Вона для випадку, якщо цей розподіл описується кривою Коші дорівнює 25, Гауса - 4.

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.13), (2.14) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_ε .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [48]:

$$\rho = \left(\frac{3nK}{F} \right)^{1/2} \frac{\varepsilon}{bL}. \quad (2.15)$$

У відсутності помітної полігонізації та однакової відстані між дислокаціями, можна прийняти $n \sim F$, $b = d_0$, $K = 4$, де d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі. Тоді отримаємо вираз, придатний для розрахунків усередненої густини дислокацій у плівках у такому вигляді:

$$\rho = \frac{\sqrt{12}\varepsilon}{dL}. \quad (2.16)$$

Таким чином, співвідношення (2.13) – (2.16) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

Всі процедури обробки профілю ліній: вилучення фону, згладжування, розділення K_α дублету, – проводилося з використанням штатного програмного забезпечення дифрактометра.

2.3. Методика електровимірювань

Темнові вольт-амперні характеристики (ВАХ) при різних температурах та σ - T залежності плівок ZnTe та багатошарових структур досліджувались у вакуумі з використанням стандартних методик [162, 163]. При цьому дослідження ВАХ і σ - T залежностей проводилось у вакуумі при $P \approx 10^{-3}$ Па за допомогою комплексу апаратури, схема якого подана на рис.2.3.

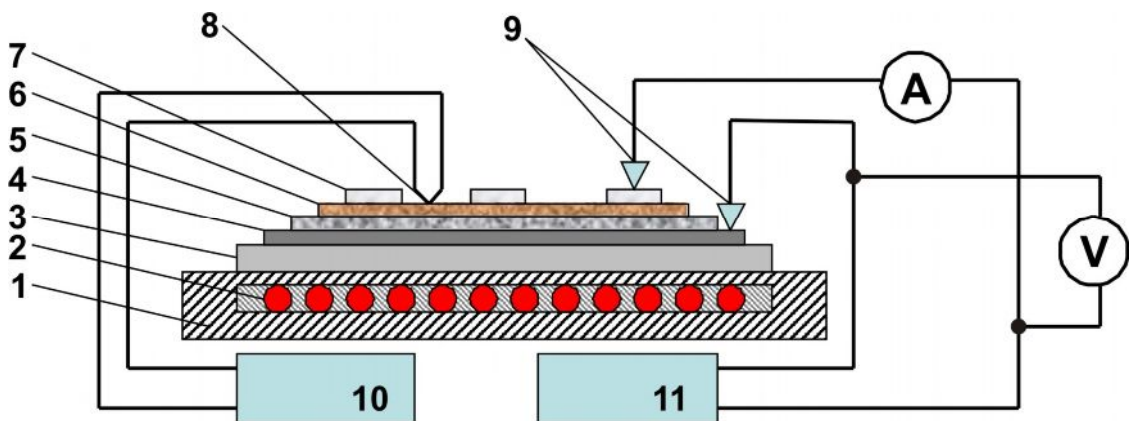


Рис. 2.3. Схема електровимірювання, яка використовувалася при дослідженні ВАХ та σ - T залежностей напівпровідникових плівок: 1 – тримач нагрівального елемента; 2 – нагрівач; 3 – підкладка з ситалу; 4 – нижній струмознімальний контакт з металу (Cr, Mo); 5 – плівка CdTe; 6 – плівка ZnTe; 7 – верхній струмознімальний контакт (Ag, Cr); 8 – термопара; 9 – струмознімальні електроди; 10 - блок вимірювання температури; 11 – стабілізований блок живлення.

Для електровимірювання використовувались зразки типу "сендвич". У якості нижніх струмознімальних контактів, на які безпосередньо конденсувалася плівка, використовувались металізовані хромом підкладки з ситалу або іншого матеріалу. У випадку дослідження ГП CdTe/ZnTe в якості нижнього контакту використовувався молібден. Верхніми струмознімальними контактами слугували плівкові електроди з срібла або хрому, отримані вакуумною конденсацією, з використанням змінних масок. Контакти до напівпровідникових шарів наносилися безпосередньо після осадження плівок

ZnTe, потім, багат шарові структури відпалювалися у вакуумі при $T = 423\text{--}473\text{ K}$ протягом 10-15 хвилин. Це забезпечувало дифузію матеріалу контактів у плівку, що сприяло створенню омичного контакту до напівпровідника.

Розглянемо більш докладно схему електровимірювань. Живлення електричної схеми здійснювалося від джерела стабілізованої напруги БП, що забезпечувало можливість точного та плавного регулювання напруги в електричному колі від 0,1 до 120 В. Струм, що протікав через зразок в інтервалі $I = (10^{-7} - 10^{-2})\text{ A}$, вимірювався цифровим приладом В7-35. Падіння напруги на зразку вимірювалось за допомогою вольтамперметра АРРА. Схема електровимірювань передбачала можливість включення послідовно зі зразком магазина баластових опорів M_{R_0} із набором R_0 від 0,1 до $1 \cdot 10^5\text{ Ом}$. Це дозволяло обмежувати струм у колі і запобігати переключенню зразків у низькоомний стан з наступним їх руйнуванням. Температура зразка при електровимірюваннях контролювалась прижимною хромель-алюмелієвою термопарою. Індикація температури здійснювалася цифровим приладом.

2.4. Ідентифікація механізму зарядоперенесення в досліджуваних структурах

У роботі визначення механізму зарядоперенесення, який обумовлює протікання наскрізного струму через багат шарові системи на основі плівок ZnTe, здійснювалося за допомогою методу диференціальної спектроскопії, розробленого у рамках узагальненої теорії інжекційно-контактних явищ у напівпровідниках [164]. Цей метод дозволяє шляхом сумісного аналізу $I - U$, $\eta - U$ і $\frac{d \lg \eta}{d \lg U} - U$ ($\eta = \frac{d(\lg I)}{d(\lg U)}$) залежностей розрізняти супутні і конкуруючі механізми зарядоперенесення у структурах, а також виділяти серед них високопольові.

Для подальшого уточнення домінуючого механізму, що визначає струм у досліджуваних структурах, нами розраховувався коефіцієнт Q .

Співвідношення для визначення коефіцієнта Q одержано в [165] і має

ВИГЛЯД:

$$Q = \frac{\mu\epsilon\epsilon_0 U^2 (2\eta - 1)^2 (\eta - 1)(1 + B_\eta)}{jd^3 \eta^3}, \quad (2.17)$$

де B_η деякий параметр, який залежить від другої похідної $J(U)$.

У точках екстремумів (η_{ext}) на залежності $\eta - LgU$ це співвідношення спрощується і приймає вигляд, наведений у [164]:

$$Q_{ext} = \frac{\mu\epsilon\epsilon_0 U^2 (2\eta - 1)^2 (\eta - 1)}{jd^3 \eta^3}. \quad (2.18)$$

Необхідно відзначити, що коефіцієнт Q_{ext} введено із використанням безмодельних співвідношень, які можуть бути застосовані для широкого класу об'ємних механізмів зарядоперенесення. Аналогічні теоретичні коефіцієнти Q_{ext} були розраховані авторами [164] для цілого ряду найбільш важливих механізмів зарядоперенесення, які можуть реалізовуватися у реальних зразках таких, як польова інжекція, бар'єрна електропровідність та ряд інших з використанням найбільш загальних моделей розподілу ЛС у ЗЗ напівпровідника. В результаті було встановлено, що коефіцієнт Q_{ext} суттєвим чином залежить від механізму зарядоперенесення в структурі і змінюється від значень 10^{-5} (для чисто плазмового режиму проходження струму) до 10^3 і вище для режиму СОПЗ.

Співставлення експериментально визначених по області екстремуму ступеня на залежності $\eta - LgU$ значень Q_{ext} із діаграмою, поданою у [164], дозволяє безпосередньо при аналізі ВАХ виключати деякі механізми зарядоперенесення в досліджуваних структурах.

Диференціальні криві $\eta - LgU$, які використовувались разом із залежностями струм–напруга для ідентифікації механізму зарядоперенесення в системах із шаром ZnTe, були отримані нами шляхом чисельного диференціювання ВАХ у кожній експериментальній точці за допомогою ЕОМ.

2.5 Визначення параметрів локалізованих центрів у плівках ZnTe

При реалізації у досліджуваних плівках режиму СОПЗ з використанням традиційних підходів [39, 89] та методу інжекційної спектроскопії (ІС) [111-118, 165] визначалися параметри E_t та N_t глибоких пасток у плівках ZnTe. Основні співвідношення методу ІС одержані в [116-118, 165] і мають вигляд:

$$n_{fa} = \frac{\eta}{2\eta - 1} \frac{jd}{e\mu U}, \quad (2.19)$$

$$n_{sa} = \frac{\rho_a}{e} = \frac{2\eta - 1}{\eta} \frac{\eta - 1}{\eta} \left[1 - \frac{\eta'}{\eta(2\eta - 1)(\eta - 1)} \right] \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{ed^2}, \quad (2.20)$$

де n_{fa} – концентрація вільних носіїв при інжекції на аноді (у подальшому індекс a у співвідношеннях будемо опускати);

n_{sa} – фактична концентрація носіїв, що захоплені у пастки біля аноду;

ρ_a – густина об'ємного заряду в матеріалі (на аноді), яка відповідає за обмеження наскрізного струму через зразок.

Скориставшись добре відомим співвідношенням, яке пов'язує концентрацію вільних носіїв у матеріалі та положення рівня Фермі, легко записати рівняння, що дозволяє визначити енергетичний масштаб при дослідженні глибоких пасток.

$$E_F = kT \ln \frac{N_{c(v)} e \mu}{d} + kT \ln \frac{j}{U} + kT \ln \frac{\eta}{2\eta - 1}, \quad (2.21)$$

де E_F – положення квазірівня Фермі при інжекції;

$N_{c(v)}$ – ефективна густина вільних станів у зоні провідності (валентній зоні) матеріалу.

Функцію розподілу носіїв заряду, локалізованих на глибоких центрах, одержимо шляхом диференціювання співвідношення (2.17) за енергією [165]

$$\frac{dn_s}{dE_F} = \frac{1}{kT} \frac{2\eta - 1}{\eta} \left\{ 1 + \frac{3(\eta - 1)\eta\eta' - \eta\eta'' + 3\eta'^2}{\eta^2[(2\eta - 1)(\eta - 1) - \eta'/2]} \right\} \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{ed^2}. \quad (2.22)$$

При використанні низькотемпературного наближення вважається, що функція розподілу густини ЛС за енергією $h(E) = \frac{dN_t}{dE}$ співпадає з функцією, яка описує розподіл локалізованих носіїв, але це призводить до похибок при відтворенні форми розподілів пасток та визначенні їх глибини залягання (E_t) і концентрації (N_t) [116-118, 165]. При високих температурах функцію $h(E)$ можна знайти із згортки:

$$\frac{dn_s}{dE_F} = \int_E h(E) \frac{df(E - E_F)}{d(E - E_F)}, \quad (2.23)$$

де $f(E - E_F)$ – функція Фермі-Дірака.

Спільне розв'язання рівнянь (2.21), (2.22) та (2.23) дозволяє визначити функцію $h(E)$ у ЗЗ матеріалу безпосередньо з експериментальних ВАХ СОПЗ, знятих при довільній температурі. Для цього необхідно визначити три похідні у кожній точці j - U залежності у подвійних логарифмічних координатах. Математично задача зводиться до побудови згладжувального кубічного сплайну, що апроксимує експериментальні ВАХ СОПЗ, диференціювання його у вузлах з подальшим знаходженням функції $h(E)$ із згортки (2.23) [165].

2.6. Методики вивчення оптичних характеристик конденсатів

Оптичні властивості плівок ZnTe вимірювалися за допомогою спектрофотометра СФ-46 в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 520-650$ нм при кімнатних температурах. Використовувалася двопрімінева схема, що дозволяло усунути вплив на остаточні результати прозорості скляної підкладки. Знімалися спектри оптичного пропускання $T(\lambda)$ та оптичної густини $D(\lambda)$ телуриду цинку. В подальшому за $T(\lambda)$ спектрами в області сильного поглинання світла, з використанням співвідношення Ламберта $\alpha = -\ln(T)/d$, розраховувалися спектральні розподіли коефіцієнта поглинання плівок $\alpha(\lambda)$.

Для визначення оптичної ширини ЗЗ E_g телуриду цинку з їх спектрів

поглинання, нами було використане наступне загальне співвідношення, справедливе як для прямозонних так і непрямозонних напівпровідників [166]:

$$\alpha h\nu = A_0 (h\nu - E_g)^m, \quad (2.24)$$

де A_0 – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі;

$h\nu$ – енергія оптичних квантів;

m – показник ступеня, який визначається механізмом поглинання фотонів у напівпровіднику.

Для прямозонних матеріалів, яким є ZnTe, $m = 1/2$. З цього випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину ЗЗ напівпровідника.

За спектрами пропускання світла, в області слабого поглинання випромінювання, нами були розраховані спектри заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$ плівок ZnTe. Добре відомо, що ці коефіцієнти пов'язані між собою формулою Френеля [166]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.25)$$

де $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$.

Звідси розрахувавши k та R можна знайти показник заломлення матеріалу:

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}. \quad (2.26)$$

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції можуть бути знайдені реальна ε_1 та уявна ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок ZnTe

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (2.27)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (2.28)$$

де $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (n + ik)^2$.

Розрахунок оптичних констант був проведений за допомогою програмного середовища Maple 7.

Низькотемпературні дослідження, при $T = 4$ К, спектрів фотолюмінісценції в спектральній області 529–850 нм, проводилися із використанням світлосильного спектрометра СДЛ-1 при збудженні аргонним лазером ($\lambda = 488,8$ нм), а також гелієвого кріостату, забезпеченого системою регулювання і підтримання температури „УТРЕКС” [167].

2.7. Методика дослідження електричних характеристик ГП ZnTe/CdTe

Особливості зарядоперенесення у ГП ZnTe/CdTe визначалися шляхом аналізу вольт-амперних характеристик, знятих при різних температурах за методикою описаною у [40, 123]. Вимірювання темнових залежностей струм-напруга при цьому проводилось у діапазоні температур 295÷323 К. За точкою перетину дотичної до прямої гілки ВАХ, в області великих струмів, з віссю напруги знаходилася напруга відсічки ГП, яка дозволяє знайти контактну різницю потенціалів U_k у структурі. За зворотною гілкою ВАХ визначався струм насичення I_0 переходу. При $U = 1$ В знаходився також коефіцієнт випрямлення діода (K) як відношення прямого струму ГП до зворотного.

У подальшому прямі гілки відповідних кривих наводилися у напівлогарифмічному масштабі $\ln I - U$. Згідно з [40], якщо кут нахилу отриманих прямих не залежить від температури вимірювання, ВАХ можуть бути описані залежністю виду

$$I = I_0 \exp(\alpha U), \quad (2.29)$$

де

$$I_0 = I_{00} \exp(\beta T), \quad (2.30)$$

де I_{00} , α , β – константи, які не залежать від U та T .

Наведені залежності є характерними для випадку нетеплових механізмів струмоперенесення через ГП.

Якщо кут нахилу отриманих прямих до осі напруги визначався температурою вимірювання, механізм зарядоперенесення в структурі був термоактиваційним. У випадку протікання дифузійних, емісійних, або рекомбінаційних струмів, які залежать від температури вимірювання, пряма гілка ВАХ ГП при $eU \geq 3kT$ описується виразом [40, 123]:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eU}{AkT}\right), \quad (2.31)$$

де

$$I_0 = I_{00} \exp\left(-\frac{eU_{k0}}{AkT}\right). \quad (2.32)$$

де I – сила струму, що проходить через ГП;

I_0 – сила струму насичення;

U – напруга зміщення прикладена до структури;

A – коефіцієнт ідеальності ГП (діодний фактор);

U_{k0} – висота потенціального бар'єра на переході при відсутності зовнішньої напруги.

Стала I_{00} може бути визначена з співвідношення

$$I_{00} = \frac{eA^*TU_{k0}}{k}, \quad (2.33)$$

де A^* – стала Річардсона.

Величина діодного фактора A у виразі (2.31) визначається механізмом проходження струму через структуру. У випадку дифузійного механізму $A = 2$, емісійного механізму $A = 1$, рекомбінаційного $1 < A < 2$, тунельного $1,3 < A < 2$.

За кутом нахилу відповідних прямих до осі напруги зміщення визначалися такі параметри ГП як стала α (у випадку нетеплових механізмів перенесення) та діодний фактор A (у випадку термоактиваційного механізму струмоперенесення). З отриманих напівлогарифмічних залежностей також знаходився струм насичення ГП шляхом екстраполяції кожної лінійної ділянки ВАХ до нульової напруги зміщення. Після цього будувалися залежності цього струму від температури (у випадку нетеплових механізмів перенесення) або оберненої температури (у випадку термоактиваційного механізму струмоперенесення). За кутом нахилу відповідних прямих з використанням співвідношень (2.31) або (2.33) знаходилися такі параметри переходу як U_{k0} та β .

Висновки до розділу 2

1. У відповідності до мети дисертаційної роботи, для отримання тонких напівпровідникових плівок ZnTe та ГП ZnTe/CdTe нами був використаний метод термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі в умовах, наближених до термодинамічно рівноважних. Цей метод забезпечує високу кристалічну якість плівок та склад близький до стехіометричного.

2. При дослідженні структурно-фазового стану, кристалічної структури та субструктури тонких плівок використовувались такі методи:

- електронна та лазерна мікроскопія (визначення морфології поверхні, середнього розміру кристалітів, товщини плівок);
- рентгенографія (дослідження фазового складу та якості структури, розрахунок ОКР та рівня мікро- та макронапружень, концентрації ДП, тощо);
- рентгеноспектральний аналіз (дослідження елементного складу плівок);

3. Оптичні властивості плівок ZnTe вимірювалися спектрофотометричним методом.

4. Визначення концентрації та глибини залягання локалізованих станів в середині ЗЗ матеріалу проводилося за допомогою аналізу ВАХ в режимі СОПЗ та дослідження температурних залежностей провідності зразків. З цією метою також проводилися низькотемпературні дослідження спектрів фотолюмінісценції плівок в спектральній області довжин хвиль $\lambda=(529-850)$ нм.

5. Особливості зарядоперенесення у ГП ZnTe/CdTe визначалися шляхом аналізу темнових вольт-амперних характеристик, знятих при різних температурах вимірювання.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnTe, ОТРИМАНИХ КОНДЕНСАЦІЄЮ У КЗО

3.1. Морфологія та структурні характеристики плівок ZnTe [168, 169]

Відомо, що структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок сполук групи A_2B_6 суттєвим чином визначаються умовами їх конденсації [13, 14, 56, 57, 59, 60, 62]. При нанесенні таких шарів у КЗО найбільш важливими фізико-технологічними параметрами процесу є температура підкладки T_s та випаровувача T_e [13, 14]. У цьому розділі вивчено вплив вказаних температур на структурні, субструктурні та деякі оптичні характеристики конденсатів ZnTe, отриманих методом КЗО на неорієнтованих підкладках. В якості таких підкладок у більшості випадків використовувалося скло або ситал.

В результаті комплексних структурних досліджень встановлено, що плівки ZnTe на неорієнтованих підкладках в інтервалі температур осадження $T_s > 373$ К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки. При нижчих температурах конденсації отримати якісні плівки халькогеніду не вдалось. В напівпровідникових шарах виникали напруження, очевидно структурного походження, які приводили до розтріскування та подальшого руйнування плівок.

Механізм росту шарів ZnTe, на неорієнтованих підкладках, в основному був подібний до того, що спостерігався у плівках CdTe [147]. Спочатку відбувалося утворення мілкокристалічного перехідного шару з наступним конусоподібним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно підкладці (рис.3.1). Розмір кристалітів у перехідному шарі звичайно складав 0,01-0,05 мкм. Зростання неорієнтованих частинок перехідного шару відбувалося без коалесценції.

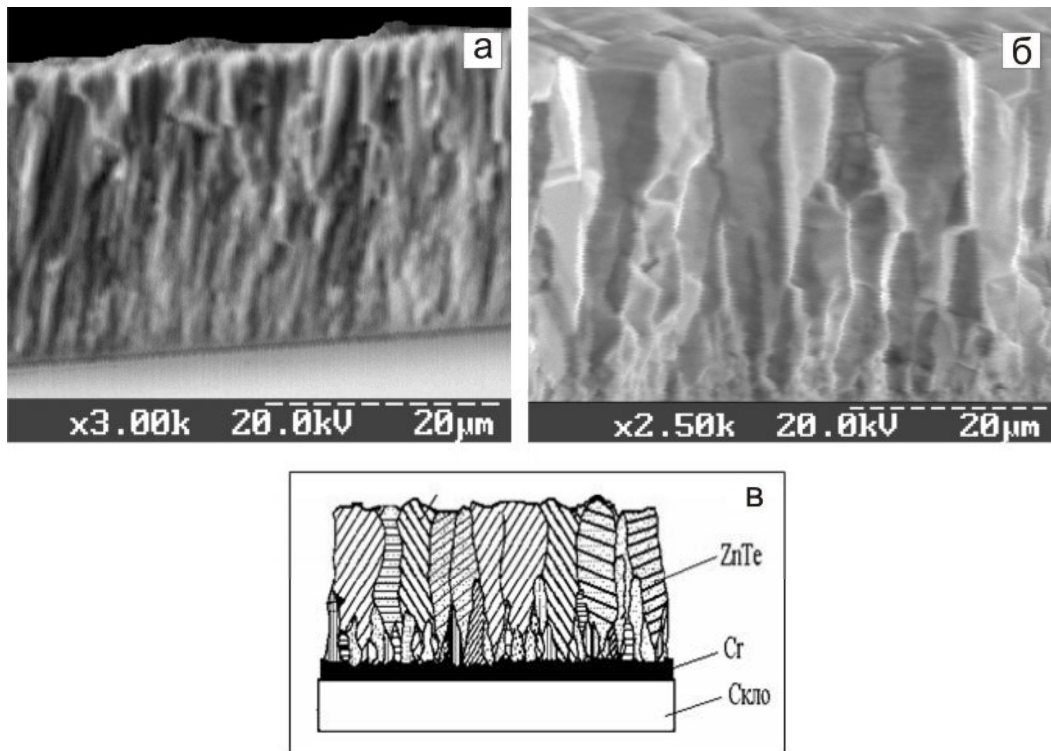


Рис. 3.1. Фрактограми плівок ZnTe, отриманих при $T_e = 973$ К: $T_s=473$ К (а), $T_s=873$ К (б) та схема, що пояснює механізм росту шарів при високих температурах конденсації (в)

В результаті металографічних, електронномікроскопічних та фрактографічних досліджень виявлено дві області режимів конденсації плівок халькогеніду цинку, в яких їх механізм росту був подібний. При низьких температурах підкладки $T_s < 573-673$ К та відповідно високих пересиченнях пари, внаслідок інтенсивного вторинного зародкоутворення на поверхні зерен, що знаходилися у стадії росту, збільшення розмірів кристалітів при збільшенні товщини плівок майже не відбувалося, а самі зерна набували рівноосну форму, близьку до сферичної. Для таких плівок був характерним малий розмір кристалітів, що не перевищував (0,1-0,5) мкм (рис. 3.2). У міру зниження ймовірності вторинного зародкоутворення при збільшенні T_s розмір кристалітів у плівках дещо збільшувався. При температурах конденсації, яка була більшою за $1/3$ температури плавлення ZnTe ($T_{пл} = 1512$ К) та залежала від температури випарника, відбувалася зміна механізму росту плівок халькогеніду. В цій області утворювалися конденсати

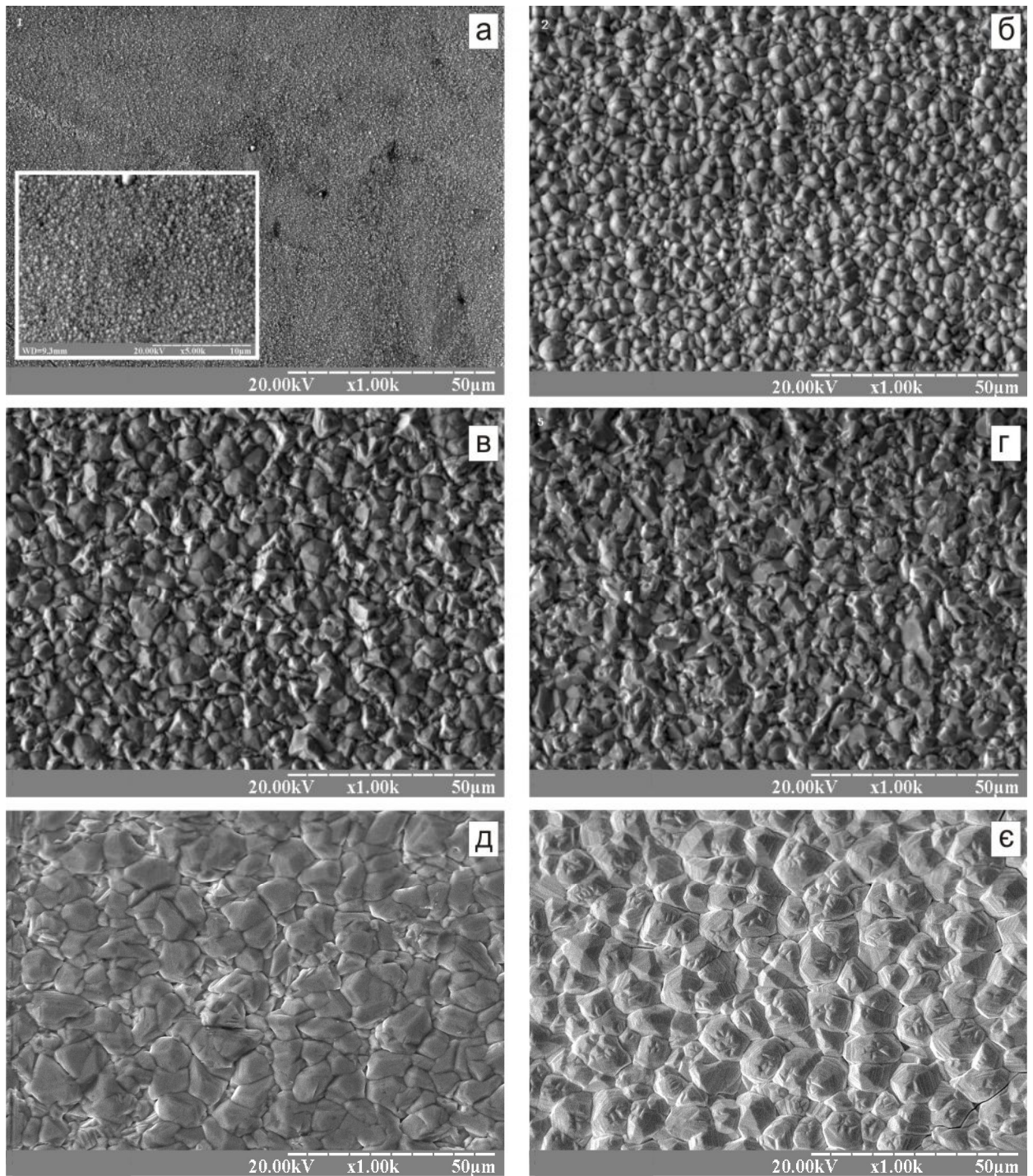


Рис. 3.2. Мікроструктура поверхні плівок ZnTe ($d \sim 10$ мкм), отриманих при різних температурах підкладки, К: 473 (а); 573 (б); 673 (в); 773 (г), 823 (д), 873 (е)

зі стовпчастою структурою зерен. Такий механізм росту обумовлений дуже швидким розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно поверхні плівки. В результаті формувалася аксіальна текстура росту конденсатів [111], перпендикулярна їх поверхні.

Для стовпчастих плівок характерним є суттєве збільшення розміру зерен у їх площині при збільшенні товщини шару d . Процес збільшення розміру кристалітів D більш інтенсивно відбувався при малих товщинах плівок. Після деякої критичної товщини $d_{кр}$, яка залежала від умов конденсації, зростання розмірів кристалітів уповільнювалося внаслідок блокування близько розташованих зерен та процесів вторинного зародкоутворення. В цьому випадку, в результаті вторинного зародкоутворення, на поверхні плівок ZnTe, поряд з великими кристалітами у цілому ряді випадків спостерігалися зерна мілкої фракції. При наблизенні умов конденсації до термодинамічно рівноважних, $T_s > 723$ К, формувалися плівки з яскраво вираженою стовпчастою структурою та майже однаковими за розмірами кристалітами.

Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО (рис.3.2) та товщиною плівки d . При зростанні T_s їх середній розмір в площині плівок зростав від $D = 0,1$ мкм до $D = 3-8$ мкм при $d \sim 10$ мкм. Особливо помітне збільшення розміру зерна мало місце при $T_s > 673$ К, що обумовлено переходом від молекулярного режиму перенесення пари матеріалу від випарника до підкладки до газодинамічного та швидким зменшенням і пересиченням при осадженні плівок халькогеніду в КЗО у високотемпературній області [14].

На відміну від плівок CdTe, при тих самих режимах конденсації та товщині, плівки ZnTe мали менші розміри кристалітів. Це, очевидно, пов'язано з більшою температурою плавлення телуриду цинку ($T_{пл} = 1512$ К) порівняно з телуридом кадмію ($T_{пл} = 1371$ К) та різницею тисків цих сполук при однакових температурах випаровування матеріалу, що приводить до збільшення пересичення пари ZnTe порівняно з CdTe при подібних умовах

конденсації.

На рис.3.3 наведені оптичні знімки плівок ZnTe, отриманих при різних температурах конденсації та профілограми їх поверхні. Синім кольором на цьому рисунку позначені найнижчі ділянки рельєфу поверхні, червоним – найвищі. Це дозволяє наглядно представити зміну товщини плівки по їх поверхні. Як видно з рисунку, зростання розміру зерна в високотемпературних конденсатах, приводить до виникнення яскраво вираженого рельєфу на їх поверхні та збільшення шорсткості порівняно з низькотемпературними. Розрахунки показали, що середнє арифметичне відхилення профілю поверхні плівок ZnTe R_a зростає від 0,639 до 1,342 мкм при підвищенні T_s від 423 до 823 К. Особливо швидке зростання шорсткості поверхні конденсатів спостерігалось при переході від пошарового до стовпчастого механізму їх росту. Тривимірна реконструкція поверхні плівок ZnTe за оптичними знімками їх рельєфу наведена на рис. 3.4.

Добре відомо [11, 13, 14, 84], що часто конденсати сполук A_2B_6 , отримані різними методами, є поліморфними та містять як кубічну, так і гексагональну фази. Одночасне існування цих фаз обумовлено близькими значеннями їх енергій утворення і низькими значеннями енергії міжфазної поверхні сфалерит – вюртцит. Гексагональна фаза в плівках, нанесених термічним вакуумним випаровуванням, як правило, формується не у вигляді окремих зерен, а за рахунок порушення порядку чередування щільноупакованих площин: перехід від тришарової упаковки ABCABC, що є характерною для сфалериту, до двошарової ABAВAB викликає утворення вюрциту [14, 170]. Це ускладнює виявлення цієї фази [11]. В процесі довготривалого зберігання чи післяростових термообробок можлива зміна фазового складу плівок, що веде до зміни їх електрофізичних та оптичних характеристик. Саме тому для приладового використання, як правило, застосовуються плівки халькогенідів стійкої структурної модифікації. Це обумовило необхідність дослідження фазового складу конденсатів ZnTe.

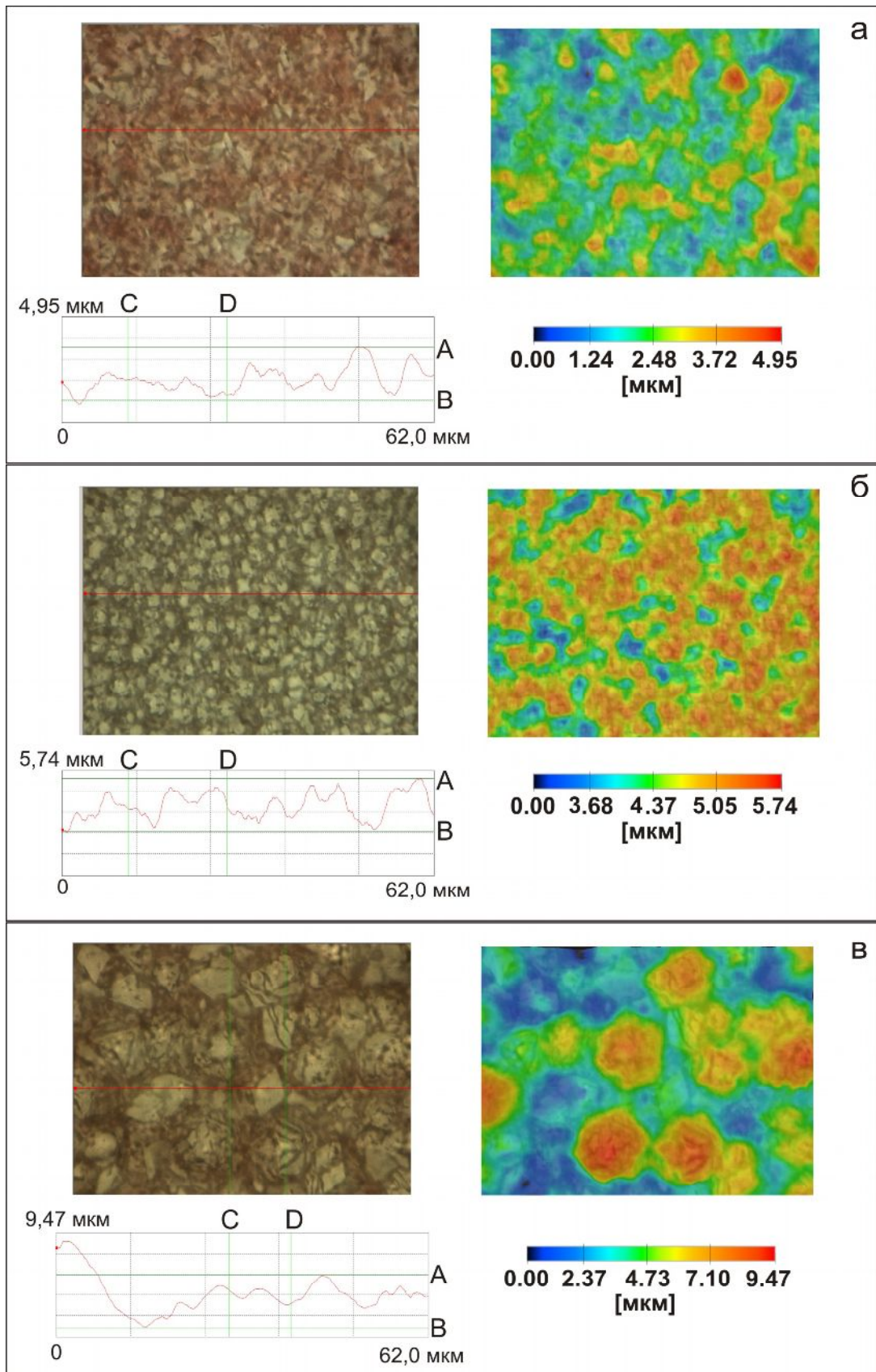


Рис. 3.3. Оптичні знімки та профілограми поверхні плівок ZnTe, отриманих при різних температурах підкладки: $T_e=973$ К; $T_s =673$ К (а), $T_s =773$ К (б), $T_s =873$ К (в)

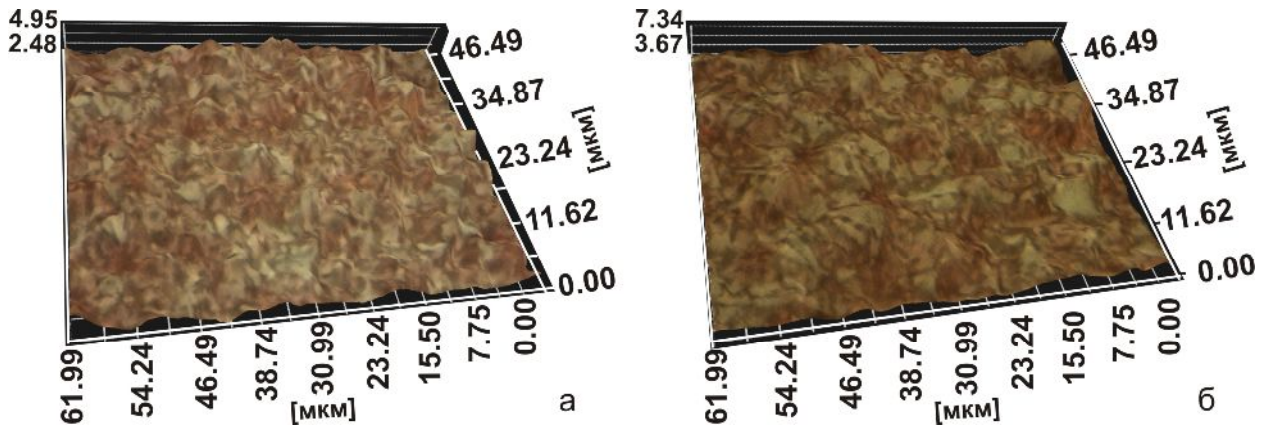


Рис. 3.4. Тривимірна реконструкція за оптичними знімками рельєфу поверхні плівок ZnTe, отриманих при різних температурах підкладки: $T_e=973$ К; $T_s=673$ К (а), $T_s=823$ К (б)

Дифрактограми від плівок телуриду цинку, отриманих при різних температурах підкладки, наведені на рис. 3.5. Криві нормувалися на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Як показав аналіз, зареєстровані дифракційні піки відповідають відбиванню від різних кристалографічних площин кубічного ZnTe, гексагональна фаза в конденсатах рентгенографічно не виявлялася. Це добре узгоджується з даними розрахунків, наведеними в [14, 171], згідно з якими стійкість структури сфалериту зростає у ряду CdS-ZnS-CdSe-ZnSe-ZnTe-ZnTe. Тому в плівках ZnTe утворення вюртцитної фази мало ймовірно навіть в умовах, далеких від термодинамічно рівноважних.

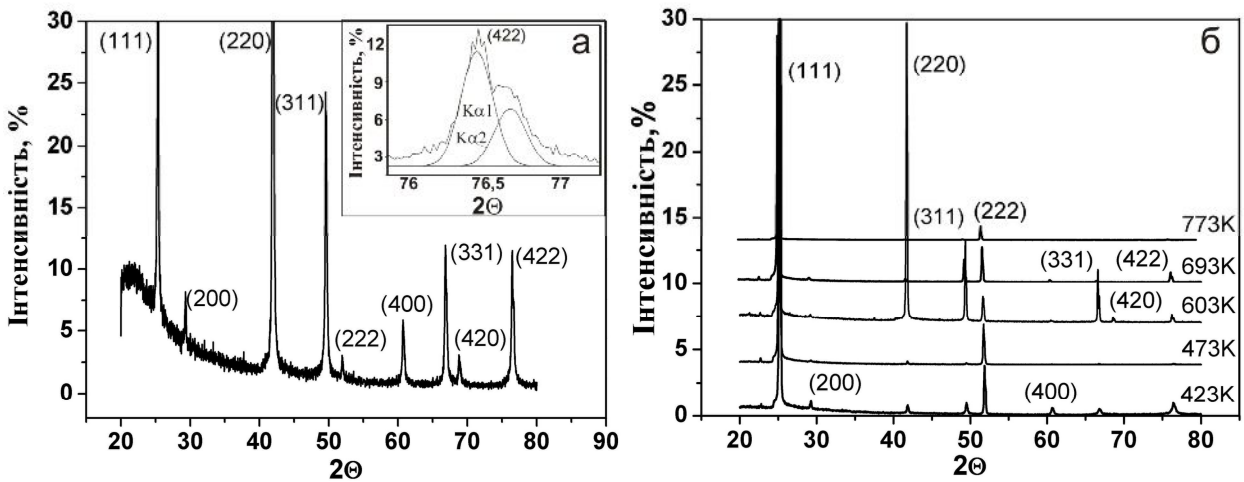


Рис. 3.5. Дифрактограми від шихти (а) та плівок ZnTe, отриманих при різних фізико-технологічних режимах конденсації (б)

Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбивання від площин (111), (220), (311), (222), (331), (422) на кутах $2\theta \approx 25,12^\circ$, $41,63^\circ$, $49,27^\circ$, $51,61^\circ$, $66,45^\circ$, $76,05^\circ$. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (111) та (222). Розрахунки за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у плівках аксіальну текстуру росту [111], досконалість якої збільшувалась при збільшенні товщини конденсату. Відповідні залежності орієнтаційного фактору від температури нанесення плівок наведені на рис. 3.6. Як видно з рисунку, текстурованість конденсатів є дуже високою при низьких температурах підкладки і в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. У плівках, отриманих при $T_s = 603$ К, текстура виражена більш слабо. Такий же ефект спостерігався авторами [172, 173] в плівках CdTe, але в іншому температурному інтервалі. Зменшення текстурованості шарів ZnTe скоріш за все обумовлена зміною механізму росту конденсатів від пошарового до стовпчастого. Слід відмітити, що аксіальна текстура росту [111] у сфалеритних плівках сполук A_2B_6 є базовою, оскільки цей напрям співпадає з віссю гвинтової дислокації, тобто з напрямком найбільш швидкого росту кристалітів [14].

В ряді випадків на дифрактограмах від плівок ZnTe реєструвалися надструктурні відбивання від площин (200) та (420) на кутах $2\theta \approx 29,14^\circ$, $68,56^\circ$. При дослідженні конденсатів з яскраво вираженою

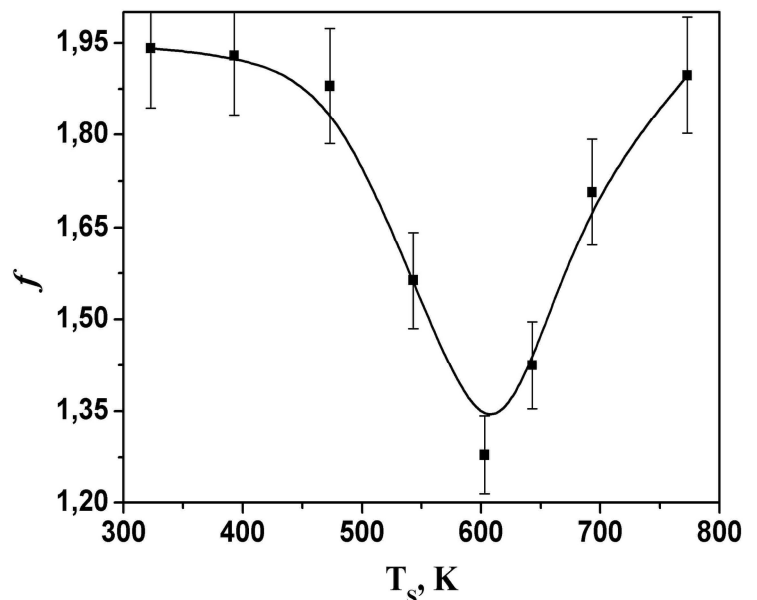


Рис. 3.6. Орієнтаційний фактор f плівок отриманих при різних температурах підкладки

текстурою [111], незважаючи на використання відповідних фільтрів, також виявлялися рефлекси, які відповідали відбиванню K_β випромінювання від

площини (111). Ці лінії можуть бути помилково прийняті за рефлекси від окисної або інших сторонніх фаз.

Відомо, що період кристалічної ґратки сполук A_2B_6 є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окислення та ін., саме тому прецизійне вимірювання цієї величини дає можливість вивчення даних процесів. Нами проводилося рентгendifрактометричне визначення періоду ґратки шихти, з якої проводилось випаровування халькогеніду, та плівок ZnTe, отриманих при різних режимах конденсації. Стала ґратки матеріалу знаходилась як по положенню $K_{\alpha 1}$ складової лінії (422), або (222), так і за допомогою екстраполяційних методів Бредлі - Джея та Нельсона - Рілі (рис.3.7).

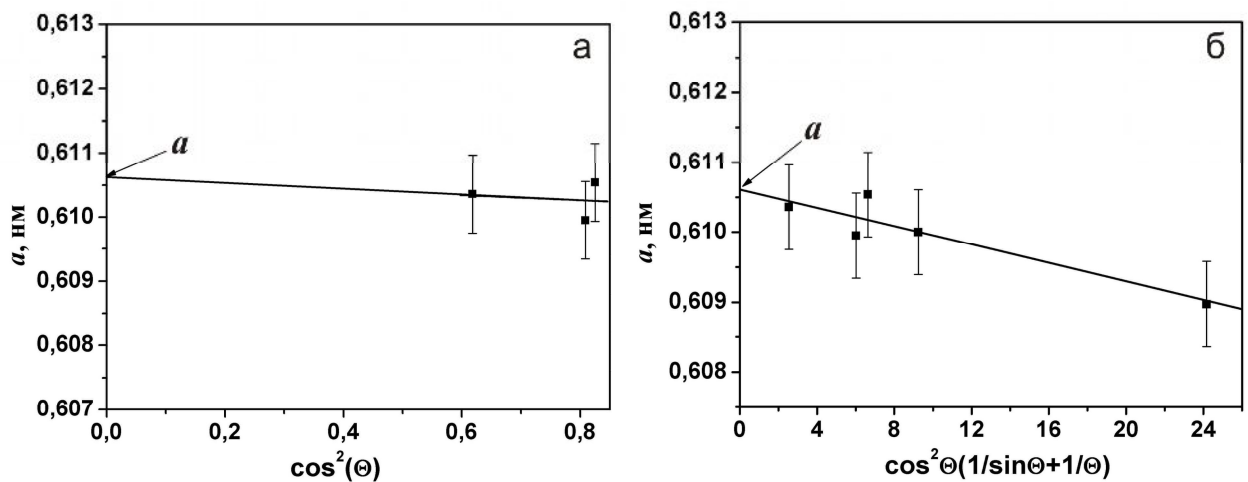


Рис. 3.7. Прецизійне визначення періоду ґратки телуриду цинку у плівці за методами Бредлі – Джея (а) та Нельсона - Рілі (б), ($T_s = 773$ К)

Результати вимірювань a за трьома методами наведені на рис. 3.8. Як видно з рисунку, значення періоду ґратки халькогеніду, знайдені різними методами, були близькі, але найбільш достовірними все ж таки слід вважати результати, одержані за методом Нельсона–Рілі. Тому у подальшому будемо обговорювати саме ці результати.

Експериментальні значення сталої ґратки ZnTe в плівках ($a = 0,60990 \div 0,61200$ нм) та шихті ($a = 0,60990$ нм) добре корелюють з даними ASTM ($a = 0,61026$ нм) [152], а також результатами, одержаними в роботах [14, 52, 62, 70] при дослідженні монокристалів ($a = 0,6100$; $a = 0,61037$ нм) та плівок ($a = 0,61200$, $a = 0,61060$ нм) халькогеніду цинку. Звичайно у ASTM наводяться дані для стехіометричних матеріалів, тому близькість

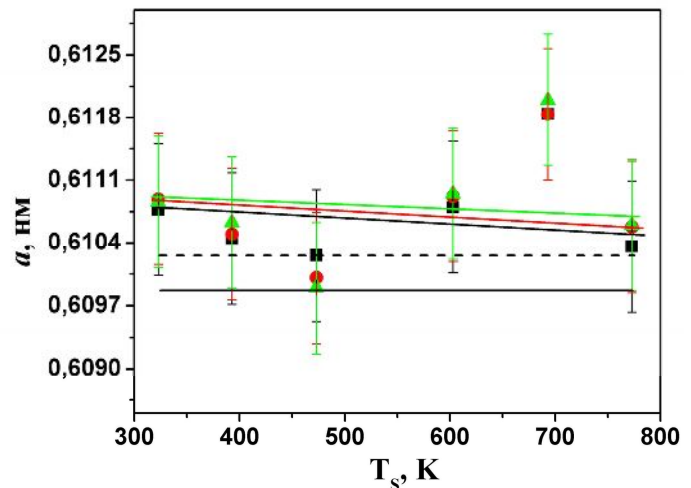


Рис. 3.8. Залежність сталої ґратки матеріалу плівок від температури конденсації : ■ - за лінією (422); ● - за методом Бредлі-Джея; ▲ - Нельсона-Рілі

значень a , отриманих для шихти, до наведених у довіднику свідчить про мале відхилення її складу від стехіометричного. Як видно з рис.3.8, залежність кристалографічної сталої матеріалу плівок від температури конденсації має складний характер. В шарах отриманих при низьких температурах ($T_s = 323 \div 373$ К) період ґратки халькогеніду дещо більший, ніж у вихідній шихті, потім він зменшується і у конденсатах, нанесених при $T_s = 473$ К стає практично рівним періоду матеріалу, що випаровувався. При подальшому збільшенні температури підкладки спостерігалось збільшення кристалографічної сталої до значень $a = 0,61200$ нм. Нарешті у високотемпературних конденсатах період ґратки знову зменшується до величини $a = 0,6106$ нм. Подібна залежність a від T_s з максимумом при 743-763 К спостерігалась раніше у [147] у плівках CdTe, нанесених методом КЗО.

Відмінність значень a у плівках, нанесених при різних фізико-технологічних умовах конденсації, судячи з всього, пов'язана зі зміною їх стехіометрії. Це підтверджується результатами дослідження атомного складу шарів, які наведені нижче.

3.2. Хімічний склад конденсатів [168, 169]

Добре відомо, що випаровування сполук A_2B_6 відбувається не конгруентно, при цьому парова фаза складається з двох компонент A і B_2 , тиски пари яких у більшості випадків сильно відрізняються один від одного [14]. В результаті, стехіометрія матеріалу у плівках часто порушується. Відхилення складу матеріалу від стехіометричного приводить до утворення заряджених власних дефектів, які і визначають електричні властивості сполуки. Саме тому дослідження стехіометрії плівок $ZnTe$ є актуальним.

Для вивчення впливу фізико-технологічних режимів нанесення плівок на їх стехіометрію визначався елементний склад конденсатів $ZnTe$. З цією метою була зроблена спроба використати резерфордівське зворотне розсіювання (РЗР) іонів гелію. Як відомо, метод РЗР має високу точність визначення абсолютної концентрації домішок та підвищену їх роздільну здатність за товщиною шару [174].

Типовий спектр розсіювання іонів від плівки $ZnTe$ на склі наведено на рис. 3.9. Слід відзначити, що з точністю методу, неконтрольованих домішок у плівках не виявлено. Нажаль, як і у випадку плівок $CdTe$ [147], піки від цинку і телуру на спектрах не розділялися навіть при малій товщині шару халькогеніду. Перекриття піків збільшувалося при зростанні товщини конденсатів. Це не дозволило визначити стехіометрію плівок $ZnTe$ методом РЗР.

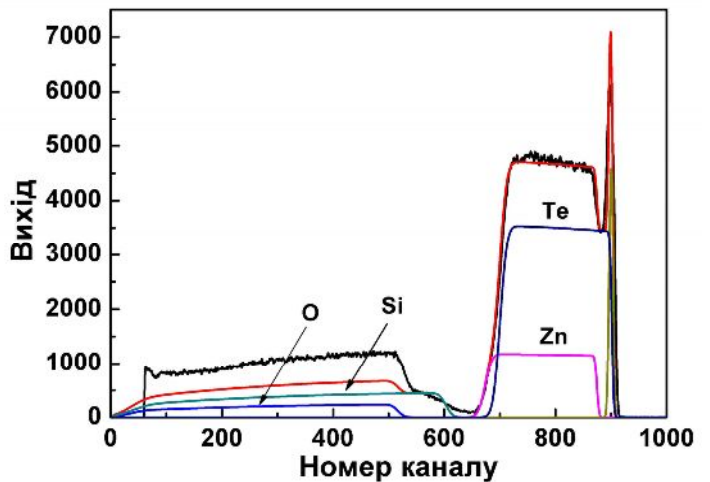


Рис. 3.9. Енергетичний спектр РЗР іонів гелію від структури $Ag/ZnTe/скло$. Плівка отримана при $T_e=973$ К, $T_s=573$ К, $d=4$ мкм:

- отримана експериментальна крива;
- симуляція спектру

У зв'язку з цим, вплив температури підкладки на стехіометрію плівок ZnTe досліджено методом рентгеноспектрального аналізу [148]. Типові характеристичні спектри від конденсатів наведені на рис. 3.10.

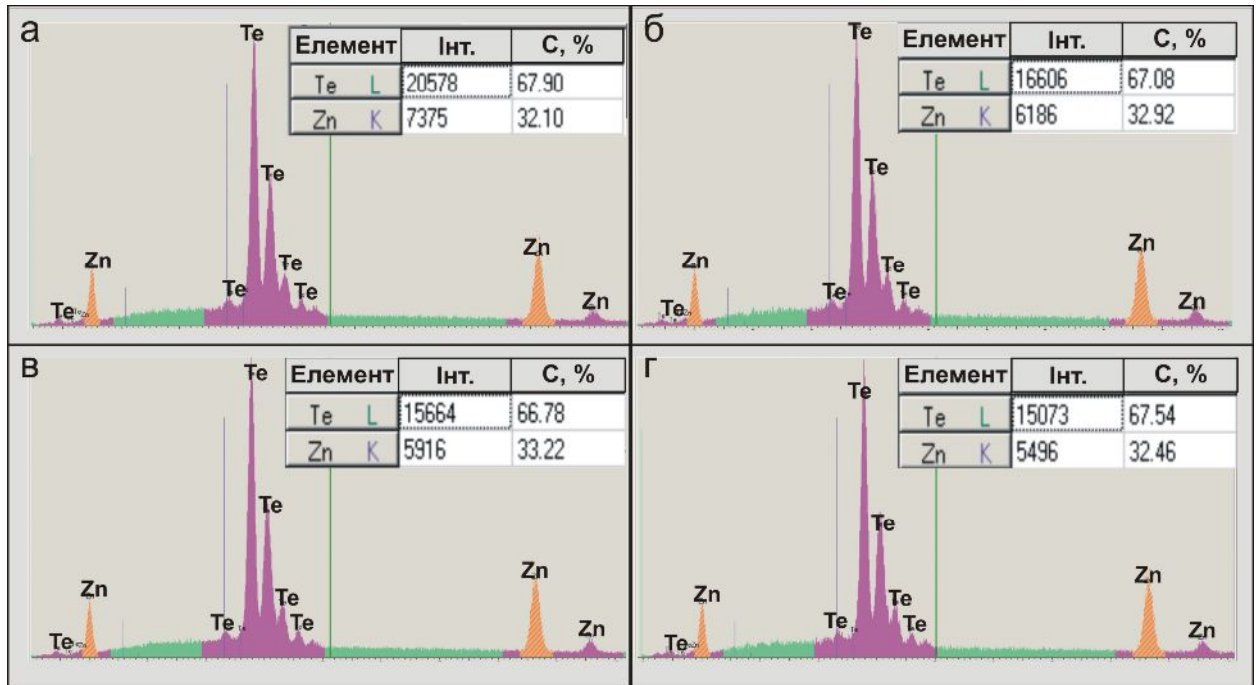


Рис. 3.10. Фрагменти характеристичних рентгенівських спектрів від плівок ZnTe, отриманих при різних температурах підкладки: $T_e = 973$ К; $T_s = 473$ К (а), $T_s = 573$ К (б), $T_s = 673$ К (в), $T_s = 773$ К (г)

Як видно з рисунку, на спектрах присутні лише лінії компонентів сполуки, будь-які сторонні домішки не виявляються. Сканування поверхні плівок ZnTe показало, що вони є однорідними за складом по всій площі. Одержані спектри в подальшому були використані для визначення атомних концентрацій компонентів сполуки (таблиця 3.1) та відхилення складу плівок від стехіометрії Δ . Відповідні результати наведені на рис. 3.11 а. Як видно з рисунку, плівки ZnTe мають деякий надлишок телуру над цинком, що відповідає літературним даним [18]. Відхилення складу плівок від стехіометрії змінюється в інтервалі $\Delta = 0,08399-0,030167$. Стехіометрія конденсатів дещо покращується при наближенні умов конденсації до термодинамічно рівноважних.

Таблиця 3.1

Хімічний склад плівок ZnTe

T_e, K	T_s, K	мас. % Te	мас.% Zn	ат. % Te	ат.% Zn	C_{Te}/C_{Zn}	Δ
973	473	67,90	32,10	52,015	47,985	1,084	0,084
	523	67,69	32,31	51,935	48,065	1,081	0,081
	573	67,08	32,92	51,082	48,918	1,044	0,044
	623	67,61	32,39	51,775	48,225	1,074	0,074
	673	66,78	33,22	50,743	49,257	1,030	0,030
	773	67,54	32,46	51,604	48,396	1,066	0,066

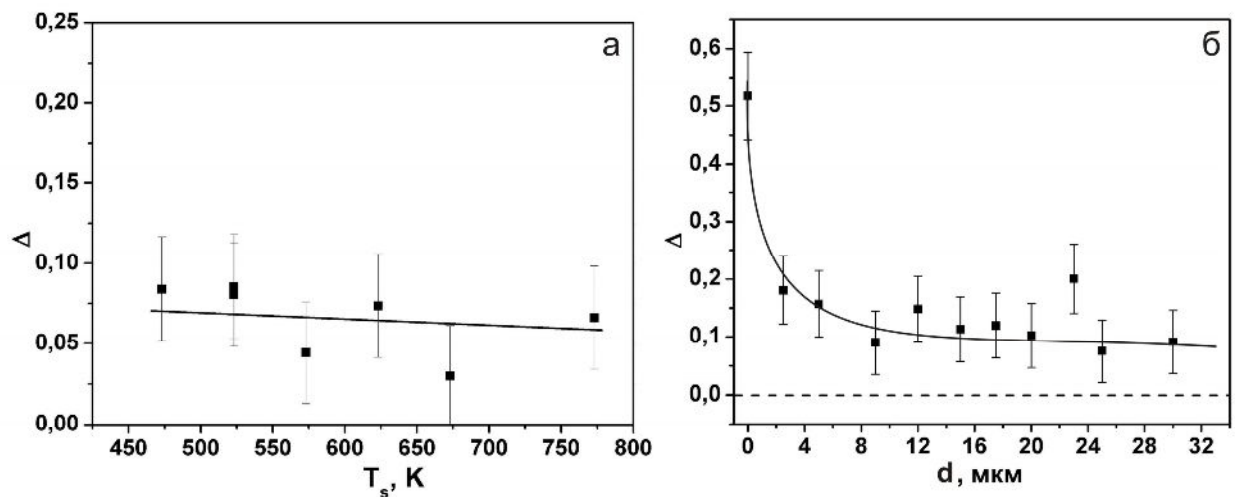


Рис. 3.11. Результати рентгеноспектрального аналізу складу плівок ZnTe: залежність стехіометрії Δ від температури підкладки T_s (а), зміна стехіометрії по товщині плівки (б)

Зміна концентрації компонент сполуки у плівках ZnTe, отриманих при різних температурах підкладки, очевидно, обумовлена особливостями неконгруентного випаровування шихти та процесами десорбції цинку та телуру з поверхні плівки.

Як показали дослідження торців плівок (рис. 3.11 б), їх склад, на відміну від конденсатів, отриманих у відкритому вакуумі [57], є практично сталим за товщиною, суттєво змінюючись лише поблизу поверхні. Це може бути пов'язано з утворення шару оксиду на вільній поверхні плівки.

Таке припущення підтверджується даними ВІМС, наведеними на рис. 3.12. Цим методом в плівках ZnTe, крім основних компонент сполуки виявляється ряд домішок: кисень, кремній, кальцій, водень та вуглець.

Походження цих домішок досить різне. Кисень та кремній це традиційні фонові домішки, які завжди присутні у сполуках A_2B_6 [175]. Калій і можливо, частково кремній, могли продифундувати у плівку з скляної підкладки в процесі нагріву, оскільки є її основними компонентами. Вуглець – продукт розпаду масел, які використовувалися при відкачуванні вакуумної системи. Водень також, скоріше за все, був захоплений матеріалом в процесі конденсації. Слід відмітити, що всі вказані домішки мають дуже низьку концентрацію і в основному (окрім кисню) знаходяться у приповерхневому шарі плівки. Крім цього на мас-спектрах чітко фіксується більш забруднений домішками шар біля поверхні конденсату, скоріше всього це шар оксиду.

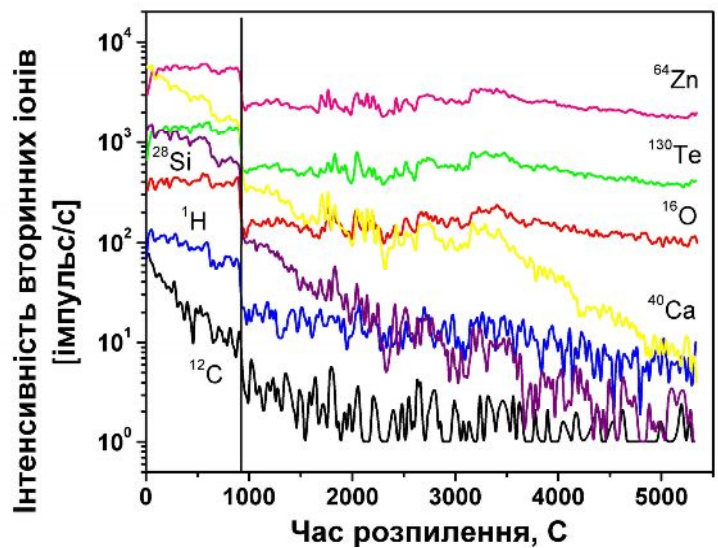


Рис. 3.12. Мас-спектри розпилення плівки ZnTe: $T_s = 623$ К

3.3. Субструктурні особливості плівок ZnTe [176-178]

Особливості субструктури плівок ZnTe, одержаних методом КЗО, практично не досліджені. В той же час дислокації, які утворюють малокутові границі ОКР та приводять до виникнення мікрореформації, можуть виступати в якості пасток для носіїв заряду, визначаючи електрофізичні характеристики матеріалу. Це обумовлює актуальність дослідження параметрів субструктури плівок ZnTe в залежності від режимів їх отримання.

Для визначення розміру ОКР, рівня мікрореформацій та концентрації інших дефектів структури плівок нами вибрано рентгенівський метод. Відомо [154-156], що у розширення рентгенівських ліній, крім інструментальних ефектів, свій внесок вносять малі розміри ОКР (L), мікрореформації

($\varepsilon = \Delta d/d$) та такі структурні недосконалості кристалічної ґратки, як ДП. Методи аналізу уширення ліній з визначенням L і ε у наш час добре розвинені і широко використовуються при дослідженні пластичної деформації полікристалічних металевих плівок, процесів розпаду пересичених твердих розчинів, локальних структурних та хімічних перетворень металів [154]. Для дослідження напівпровідникових плівок халькогенідів такі методи застосовувалися рідко. Звичайно вважається [48, 52, 62, 70, 85], що розширення дифракційного піку обумовлене тільки дисперсністю ОКР, тоді для визначення розмірів блоків можна застосувати формулу Шеррера $L = k\lambda/\beta \cos\theta$, де $k \sim 0,9$ – коефіцієнт, який слабо залежить від форми зерна.

Вивчення субструктурних характеристик вакуумних конденсатів ZnTe проводилося нами за уширенням дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази. Нажаль, у ряді випадків відбивання від площин (200), (400) не фіксувалися внаслідок текстурованості плівок, тому відповідна інформація була втрачена. При обробці експериментальних результатів, у більшості випадків вважалося, що механічні характеристики плівок ZnTe є ізотропними. В той же час для перевірки правильності отриманих значень L та ε у ряді випадків враховувалася анізотропія мікронапружень у плівках.

Типові графіки Хола, отримані з аналізу напівширини рентгенівських ліній без урахування анізотропії мікронапружень та з її врахуванням наведені на рис. 3.13. Відповідні значення модулів пружної податливості S_{ij} , Юнга E_{hkl} , E та Пуассона μ , для схеми механічної взаємодії кристалітів плівки по моделі Ройса [159] наведені у таблиці 3.2.

Як видно з рис. 3.13, точки, побудовані за відбиваннями від площин з (hhh) та $(h00)$, навіть з врахуванням анізотропії мікронапружень, лежать на двох прямих, які мають різний кут нахилу до осі x . Це є характерним для присутності у плівках ДП [157, 158]. Кут нахилу прямих, проведених через точки (200) та (400), отримані з врахуванням анізотропії мікронапружень, звичайно був меншим ніж без її врахування, однак лінії перетинали ось y

практично в одній точці. Оскільки кут нахилу прямих до осі x визначається рівнем мікродеформацій у плівках, а точка перетину з віссю y розміром ОКР в напрямі, перпендикулярному до сімейства відповідних площин, це означає що врахування анізотропії мікронапружень приводить лише до зміни значень мікродеформацій в плівках в напрямі $[200]$, не змінюючи інші величини. Розрахунки показали, що відношення $\varepsilon_{ізотр} / \varepsilon_{анізотр} \sim 1,5$.

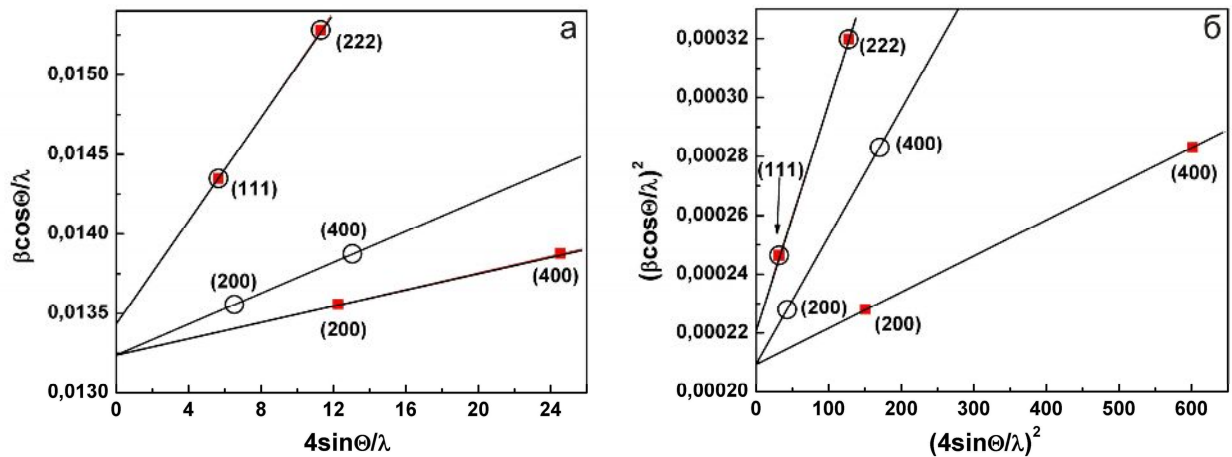


Рис. 3.13. Графіки Хола побудовані за дифрактограмою від плівки ZnTe, отриманої при $T_s = 693$ К, апроксимації за Гаусом (а) та Коші (б). ● ○ – без врахування анізотропії мікронапружень; ■ – з її врахуванням.

Таблиця 3.2.

Результати розрахунку механічних констант телуриду цинку

S_{11}	S_{12}	S_{44}	E	μ	hkl	$E_{hkl} \cdot 10^{-10}$	E_{111}/E_{hkl}
$2,412 \cdot 10^{-11}$	$-8,8 \cdot 10^{-11}$	$3,19 \cdot 10^{-11}$	$6,4 \cdot 10^{-11}$	0,29	(111)	7,791	1
					(200)	4,147	1,879
					(220)	6,388	1,220
					(311)	5,319	1,465
					(222)	7,791	1
					(400)	4,147	1,879
					(331)	6,741	1,156
					(420)	5,347	1,457
					(422)	6,388	1,220

Результати визначення L та ε , отримані з використанням апроксимацій форми рентгенівських піків функціями Коші та Гауса без врахування анізотропії мікронапружень в конденсатах, наведені у таблиці 3.3. Як видно з цієї таблиці, значення параметрів субструктури плівок, одержані з використанням різних підходів, досить добре корелюють між собою. Однак вказані апроксимації дозволяють визначити тільки найбільші та найменші значення розмірів ОКР L та мікрореформацій ε в плівках, при цьому експериментальна похибка може сягати 30-50% [160].

Таблиця 3.3

Характеристики субструктури плівок ZnTe

T_s, K	(hkl)	L, nm			$\varepsilon 10^3$			$\alpha' \%$, спів- відн. (2.10)	$\alpha_p \%$, спів- відн. (2.11)	$\alpha_\rho \%$, спів- відн. (2.12)
		апроксимація за		із згортки	апроксимація за		із згортки			
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші				
Шихта	(111)-(222)	28,57	36,45	37,54	2,03	2,05	1,19	1,43	0,57	0,27
	(200)-(400)	96,24	72,21	75,21	0,67	1,33	1,07			
323	(111)-(222)	46,58	57,99	59,39	0,87	1,60	1,29	0,67	0,31	0,16
	(200)-(400)	90,48	94,18	94,25	0,35	0,40	0,33			
423	(111)-(222)	64,81	63,92	63,93	0,70	1,37	1,11	0,53	0,27	0,39
	(200)-(400)	47,47	48,64	48,65	0,37	0,54	0,42			
468	(111)-(222)	69,35	65,43	65,54	0,15	0,63	0,43	0,12	0,65	0,87
	(200)-(400)	91,19	62,98	70,65	0,78	1,46	0,79			
473	(111)-(222)	54,23	60,41	60,76	0,72	0,93	0,64	-	1,84	2,21
	(200)-(400)	-	-	-	-	-	-			
603	(111)-(222)	65,36	68,78	68,87	0,45	0,62	0,46	0,15	0,48	0,94
	(200)-(400)	65,72	75,29	75,98	0,67	0,73	0,51			
693	(111)-(222)	74,54	67,13	67,50	0,17	0,88	0,64	0,04	0,58	1,36
	(200)-(400)	75,55	69,07	69,34	0,049	0,66	0,46			
773	(111)-(222)	59,05	61,99	62,07	0,46	0,66	0,49	-	0,02	0,04
	(200)-(400)	-	-	-	-	-	-			

Більш високу точність визначення розмірів ОКР та рівня мікрдеформацій ніж класичний метод апроксимації Хола, дає метод, що базується на поданні рентгенівської лінії потрібною згорткою функцій (співвідношення (2.2)-(2.3)) [160].

Результати розрахунків L і ε з використанням співвідношень (2.2) та (2.3) систематизовані у табл. 3.3. Розміри ОКР та значення мікрдеформацій, отримані з цих виразів, у більшості випадків є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій Коші та Гауса, як це й повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність результатів, отриманих із аналізу розширення рентгенівських ліній. При цьому, згідно з [160], точність визначення розмірів ОКР та рівня мікрдеформацій в конденсатах методом потрібної згортки є не гіршою ніж 11-16% в залежності від умов знімання рентгенограм.

Залежності розмірів ОКР в напрямі, перпендикулярному атомним площинам (111) та рівня мікрдеформацій у цьому ж напрямі, отриманих з використанням трьох різних апроксимацій, від температури підкладки наведені на рис.3.14. Лінія на рисунку проведена за найбільш точними результатами одержаними методом потрібної згортки.

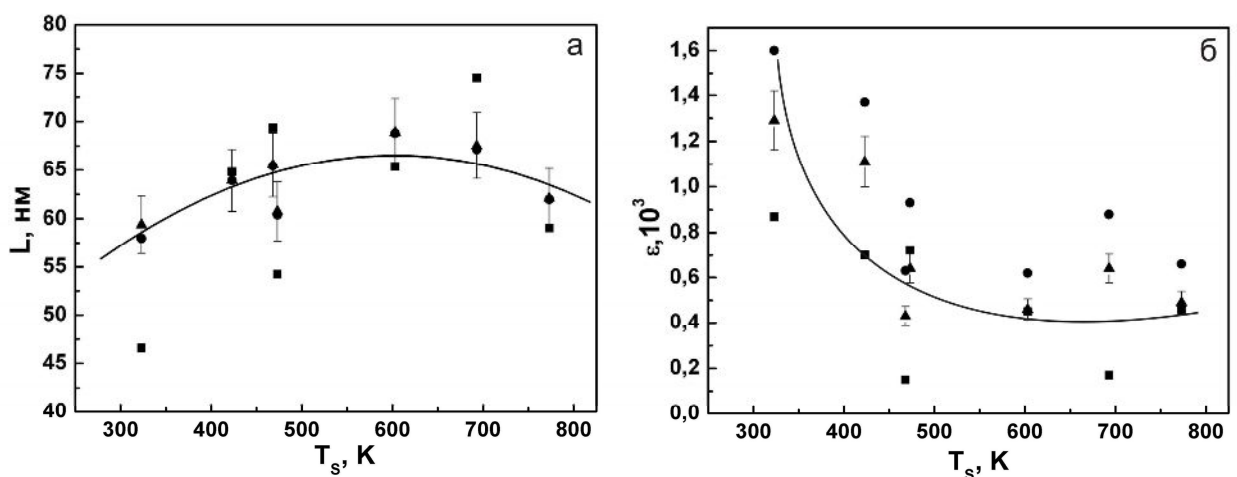


Рис. 3.14. Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР (а) та рівень мікрдеформацій (б) плівок ZnTe. Апроксимація за Гаусом (■), Коші (●), метод потрібної згортки (▲)

Оскільки значення параметрів субструктури плівок ZnTe, визначені методом потрійної згортки, є найбільш точними та близькими до реальних, подальше обговорення результатів та розрахунки проводилися нами за ними.

Як видно з рис. 3.14, при збільшенні T_s розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному площинам (111) в плівках ZnTe, спочатку зростає від $L \sim 59$ нм до $L \sim 69$ нм, а потім зменшується до $L \sim 62$ нм. Існує оптимальний температурний інтервал ($T_s = 600-650$ К), в якому цей розмір є максимальним. Рівень же мікрODEформацій у цьому напрямі монотонно зменшується при збільшенні T_s від $\varepsilon \sim 1,29 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \sim 0,64 \cdot 10^{-3}$.

Дещо по іншому веде себе розмір ОКР у напрямі, перпендикулярному кристалографічним площинам (200). Він зменшується зі зростанням температури підкладки від $L \sim 94$ нм до $L \sim 69$ нм, наближаючись до розмірів ОКР в напрямі, перпендикулярному площинам (111). Одночасно рівень мікрODEформацій в цьому напрямі слабо зростає від $\varepsilon \sim 0,33 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \sim 0,46 \cdot 10^{-3}$, знову таки наближаючись до значень ε у іншому напрямі. Необхідно відмітити, що внаслідок малої інтенсивності піків (200) та (400), вимірювання їх напівширини проводилося зі значною похибкою, тому данні з величини L та ε у цьому напрямі є менш достовірними ніж у напрямі (111).

За відомими значеннями мікрODEформацій, з використанням добре відомого виразу $\sigma = E\varepsilon$, нами був розрахований рівень мікронапружень у конденсатах ZnTe (таблиця 3.4.). При цьому було взято значення модуля Юнга ($E = 64$ ГПа), отримане в результаті розрахунків механічних констант матеріалу (таблиця 3.2.). Показано, що рівень мікронапружень у плівках змінюється в інтервалі $\sigma = 20-83$ МПа. Максимальні значення мікронапружень ($\sigma = 83$ МПа) за величиною виявилися суттєво (у 3-5 разів) меншими, ніж виявлені рентгенівським методом у [48] ($\sigma = 231-407$ МПа) у електроосаджених плівках ZnTe. Разом з тим розмір ОКР у досліджених плівках був близьким до виявленого у шарах, нанесених електроосадженням ($L = 44,7-78,0$ нм). В той же час цей розмір був у 2-3 рази більший ніж у шарах, отриманих методом вакуумної конденсації $L = 13,8-16,5$ нм [62].

Мікронапруження та густина дислокацій в плівках ZnTe

T_s , К	(hkl)	L , нм	$\varepsilon 10^3$	σ , МПа	$\rho_L, 10^{-13}$, лін/м ²	$\rho_\varepsilon, 10^{-13}$, лін/м ²	$\rho, 10^{-13}$, лін/м ²
шихта	(111)-(222)	37,54	1,19	76,16	212,9	18,3	31,2
	(200)-(400)	75,21	1,07	68,48	53,0	19,7	16,2
323	(111)-(222)	59,39	1,29	82,56	85,1	21,5	21,4
	(200)-(400)	94,25	0,33	21,12	33,8	1,9	3,98
423	(111)-(222)	63,93	1,11	71,04	73,4	15,9	17,1
	(200)-(400)	48,65	0,42	26,88	126,8	3,0	9,8
468	(111)-(222)	65,54	0,43	27,52	69,8	2,4	6,5
	(200)-(400)	70,65	0,79	50,56	60,1	10,7	12,7
473	(111)-(222)	60,76	0,64	40,96	81,3	5,3	10,4
	(200)-(400)	-	-				
603	(111)-(222)	68,87	0,46	29,44	63,3	2,7	6,6
	(200)-(400)	75,98	0,51	32,64	51,9	4,5	7,6
693	(111)-(222)	67,50	0,64	40,96	65,8	5,3	9,3
	(200)-(400)	69,34	0,46	29,44	62,4	3,6	7,5
773	(111)-(222)	62,07	0,49	31,36	77,9	3,1	7,8

Таким чином, результати досліджень субструктури плівок ZnTe свідчать про їх більшу структурну досконалість порівняно з шарами, отриманими методом випаровування у відкритому вакуумі.

На рис. 3.15 дані з субструктури плівок ZnTe наведені у координатах $\ln L - 10^3/T_s$ ($\ln \sigma - 10^3/T_s$). З цього рисунку видно, що точки на графіку в широкому інтервалі температур добре апроксимуються прямими лініями. Це свідчить, що процеси, які визначають ступінь дисперсності елементів субструктури і рівень мікрдеформації в плівках відносяться до термічно активуємих [158]. За кутом нахилу прямих визначалися відповідні енергії активації процесів. Як свідчать розрахунки, енергія активації збільшення розмірів ОКР складає $\Delta E_1 = 0,02$ еВ, зменшення $\sigma - \Delta E_2 = 0,11$ еВ. Ці енергії суттєво нижчі ніж енергія самодифузії компонентів у об'ємному телуриді

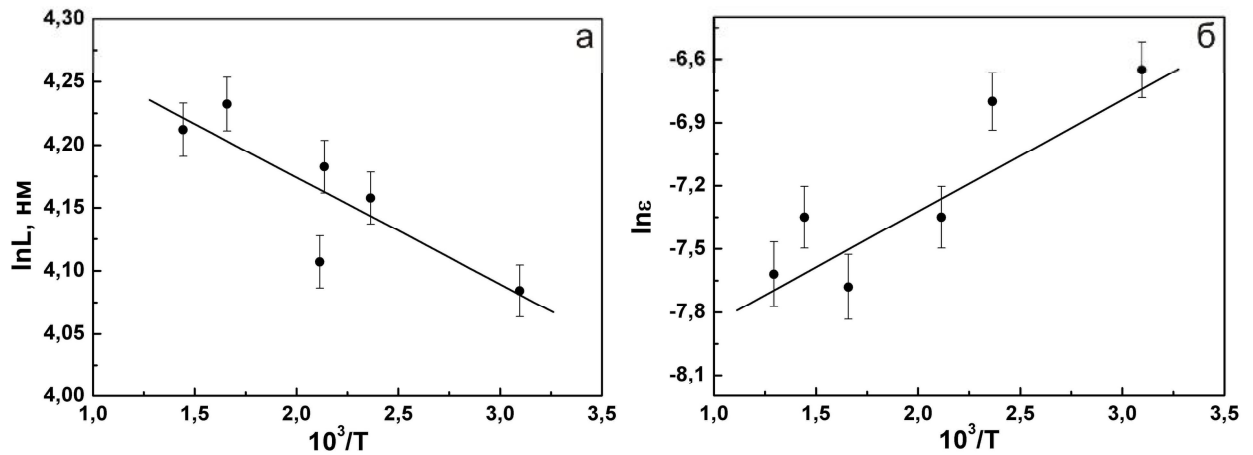


Рис. 3.15. Активаційна залежність розмірів ОКР (а) та рівня мікродеформацій (б) плівок ZnTe від температури підкладки T_s

цинку ($\Delta E = 2,7; 3,8$ eV) [14]. Отже, відповідні процеси визначаються міграцією атомів по поверхні плівки, що росте в умовах неупорядкованої атомної структури.

Відомо, що субграниці блоків різних матеріалів утворюються дислокаціями, розташованими по їх межах, одночасно дислокації, розташовані в об'ємі блоку, приводять до виникнення мікродеформацій. Це дозволяє зробити оцінку середньої густини дислокацій у конденсатах ZnTe за величиною мікродеформацій ε та розміром ОКР L .

Результати розрахунків концентрації дислокацій на межах ОКР, в їх об'ємі та повної, проведені з використанням виразів (2.4), (2.5) та (2.7), наведені у таблиці 3.4. Ці дані в межах порядку корелюють між собою. Як видно, плівки характеризуються досить низькою (див. наприклад [48], де $\rho = (6,3-16,6) \cdot 10^{14}$ лін/м²) концентрацією дислокацій. Розрахунки свідчать, що вони в основному зосереджені на межах ОКР, об'єм кристалітів практично вільний від дислокацій. Як показали оцінки, в середньому одна внутрішня дислокація припадає приблизно на 10 блоків. Зі зростанням температури підкладки повна концентрація дислокацій, визначена за відбиваннями (111)-(222), в плівках ZnTe зменшується (рис. 3.16 а). Такі ж особливості поведінки концентрації дислокацій в електроосаджених плівках виявили автори [48].

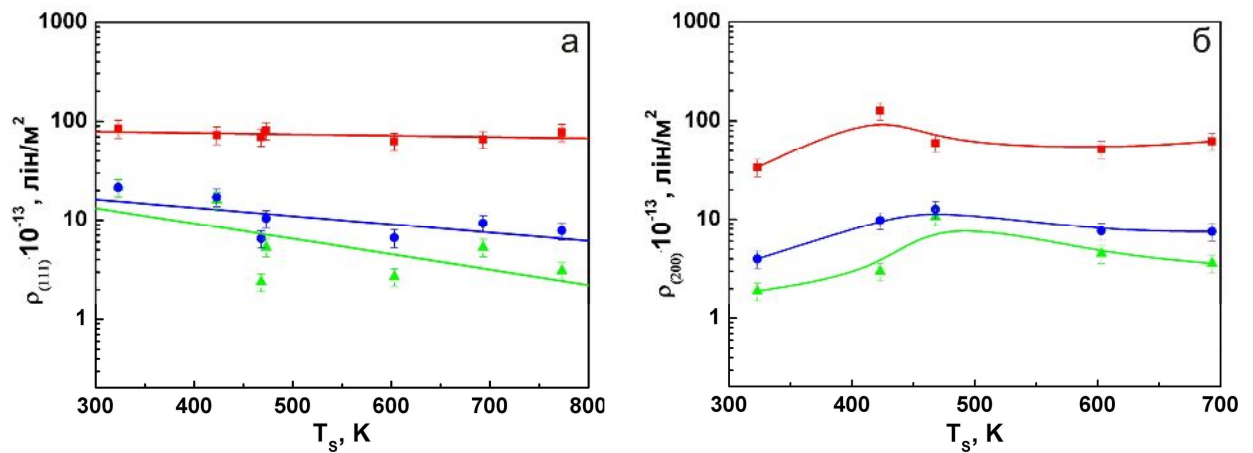


Рис. 3.16. Залежність густини дислокацій у плівках ZnTe від температури підкладки. Розрахунок за співвідношеннями ● (2.13) – ■; (2.14) – ▲ та (2.15) – ●. Використані рефлекси (111)-(222) (а) та (200)-(400) (б)

Характерним при визначенні розмірів ОКР методом Хола та потрійної згортки є те, що розраховані значення $L_{(h00)} > L_{(hhh)}$. Можливі такі пояснення цього факту: або ОКР дійсно є нерівноосними, їх розміри у напрямку, перпендикулярному кристалографічним площинам (111), є меншими ніж у напрямку, перпендикулярному (200), або ОКР є рівноосними, але свій вклад у уширення ліній, що відповідають відбивання від площин з (hhh) , вносять ДП [154, 158].

Розглянемо більш докладно перше припущення. Як встановлено в результаті досліджень, розміри ОКР є суттєво меншими розмірів зерен, що спостерігаються металографічно. На нашу думку, ці розміри в напрямку, перпендикулярному площинам (111), обмежуються двійниками, ДП, а самі ОКР мають форму близьку до циліндричної. При цьому висота циліндра $L_{(hhh)}$, як свідчать прості геометричні побудови, дещо менша його діаметру.

Якщо вважати, що ОКР є рівноосними, а додаткове уширення ліній (111) та (222) пов'язане з присутністю ДП, можна розрахувати концентрацію сумарної кількості деформаційних та ростових дефектів з використанням співвідношення (2.10). Для перевірки отриманих результатів концентрація деформаційних ДП також визначалась незалежним методом по зміщенню максимуму рентгенівських ліній від зразків двома способами: еталонним та

безеталонним [158]. Для цього були використані вирази (2.11) та (2.12). Профілі дифракційного піку (111), зміщення положення максимуму якого використовувалося при визначенні концентрації ДП, наведені на рис. 3.17.

Результати розрахунку α' та α_p наведені у таблиці 3.3 та на рис. 3.18. Як видно з таблиці, значення концентрації ДП, отримані різними методами, досить непогано корелюють між собою. При

цьому слід врахувати, що данні отримані із виразів (2.11) та (2.12) є наближеними. Це пов'язано з тим що положення дифракційних піків у сполуках A_2B_6 , на відміну від металів [154-156], визначається не тільки присутністю ДП, а і стехіометрією матеріалу. Відповідно виникають додаткові похибки визначення концентрації дефектів α' .

Як видно з рис. 3.18 загальна концентрація ДП α' у

плівках ZnTe зменшується при зростанні температури підкладки від 0,67% ($T_s = 323$ К) до 0,04% ($T_s = 693$ К). Найбільша їх кількість (1,43%)

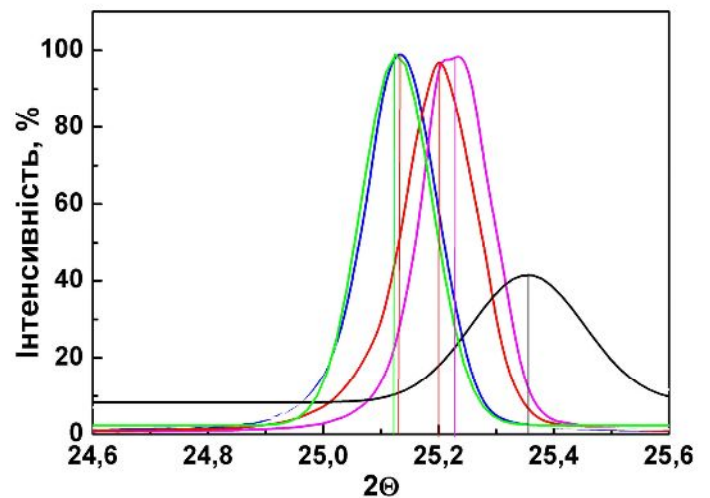


Рис. 3.17. Профілі дифракційного піку (111). Дифрактограми отримані від плівок, отриманих при різних температурах підкладки T_s : шихта (—), 473 К (—), 603 К (—), 693 К (—), 773 К (—)

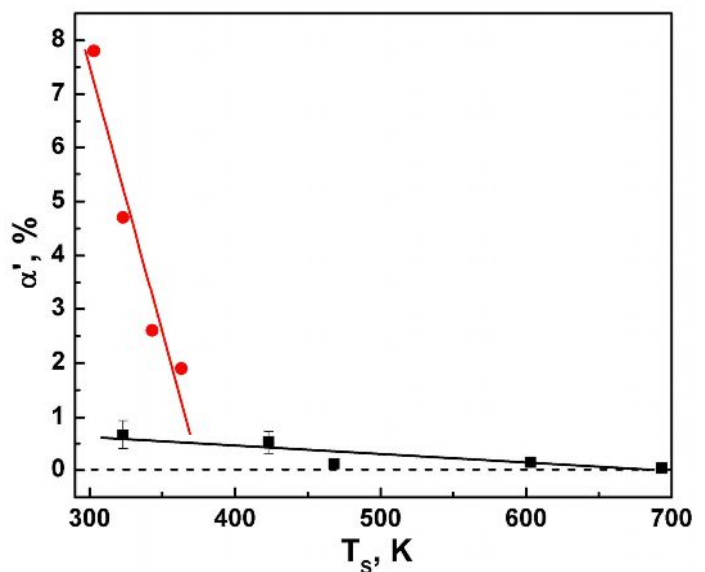


Рис. 3.18. Залежність сумарної кількості деформаційних і ростових дефектів в плівках ZnTe від температури підкладки:

● ■ - наші результати, ● - дані [37]

спостерігається у шихті. Ці величини суттєво менші ніж знайдені у плівках ZnTe, отриманих електрохімічним осадженням при температурах розчину $T = 303-363$ К ($\alpha' = 1,5-8,5\%$) [48]. Одночасно, як у досліджених плівках, так і електрохімічно осаджених, спостерігається тенденція до зменшення концентрації ДП при збільшенні температури синтезу шарів (рис. 3.18).

Отримані результати свідчать про більш рівноважні умови конденсації плівок ZnTe у випадку випаровування халькогеніду у КЗО. Вони добре корелюють з даними про термодинамічні параметри сфалеритної та вюрцитної фаз сполуки [14, 171]. При збільшенні T_s стійкість кубічного телуриду цинку зростає, ймовірність порушення порядку чередування площин (111) зменшується, відповідно зменшується концентрація ДП.

3.4. Оптичні характеристики вакуумних конденсатів [176]

Для деяких використань плівок ZnTe, наприклад, в сонячній енергетиці, важливими є їх оптичні характеристики. Це обумовило необхідність дослідження оптичних властивостей конденсатів осаджених методом КЗО.

Типові спектри пропускання плівок ZnTe на скляних підкладках, отриманих при різних температурах нанесення, наведені на рис. 3.19 а. Як видно з рисунку, поблизу края полоси поглинання, конденсати мали високий коефіцієнт пропускання який складав 60-80%.

Для визначення оптичної ширини ЗЗ телуриду цинку з його спектрів поглинання будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. Типові залежності наведені на рис.3.19 б. Як видно з рисунку, ширина ЗЗ шарів, одержаних при різних температурах підкладки, відрізняється слабо. При зростанні T_s від 393 до 773 К вона незначно збільшується від $E_g = 2,22$ еВ до $E_g = 2,23$ еВ. Отримані значення E_g дещо нижчі знайдених для монокристалів ZnTe ($E_g = 2,26$ еВ) [8, 16], але добре узгоджуються з даними вивчення оптичних властивостей конденсатів ZnTe, нанесених методом випаровування у відкритому вакуумі ($E_g = 2,0-2,2$ еВ) [62] та КЗО ($E_g = 2,0-2,2$ еВ) [69, 70].

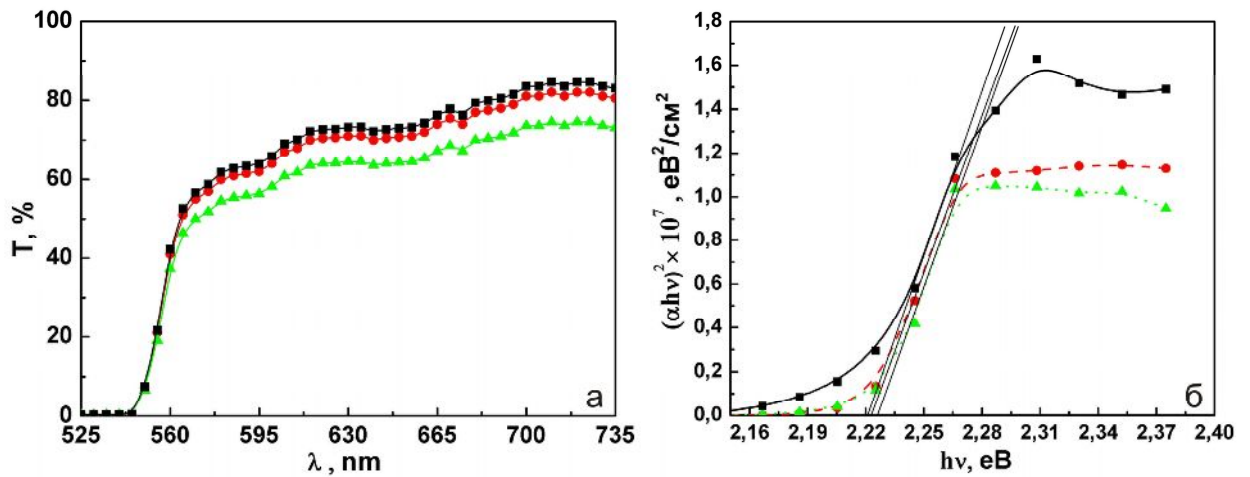


Рис. 3.19. Спектри пропускання плівок ZnTe на скляних підкладках, отриманих при різних режимах конденсації (а) та залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ (б): $T_e = 973 \text{ K}$: ■ - $T_s = 393 \text{ K}$, ● - $T_s = 473 \text{ K}$, ▲ - 773 K

Останнім часом ефект зменшення ширини ЗЗ халькогенідів пов'язують з розчиненням у них ізовалентних домішок, наприклад, кисню [179-181], концентрація якого у сполуках A_2B_6 може перевищувати 10^{17} cm^{-3} .

З використанням виразів, наведених у методиці, за даними оптичних досліджень, розраховані коефіцієнти заломлення та екстинкції плівок халькогенідів. Спектральні залежності цих коефіцієнтів наведені на рис. 3.20. Як видно з рисунку, при збільшенні довжини хвилі ці коефіцієнти зменшуються, виходячі на насичення $n_\infty = 2,43-2,60$, $k_\infty = 0,012-0,016$. Ці дані узгоджуються з результатами роботи [85], де досліджувалися оптичні характеристики плівок ZnTe з товщиною $d = (0,57-0,88) \text{ мкм}$, нанесених випаровуванням у вакуумі за допомогою електронної гармати. Отримані цими авторами залежності $n - \lambda$ добре описувалися законом $n = A + B/\lambda^2$. При наближенні до насичення цієї кривої у [85] одержані такі значення коефіцієнта заломлення плівок і відповідно їх діелектричної сталої $n_\infty = 2,54-2,61$, $\epsilon_\infty = n_\infty^2 = 6,49-6,82$.

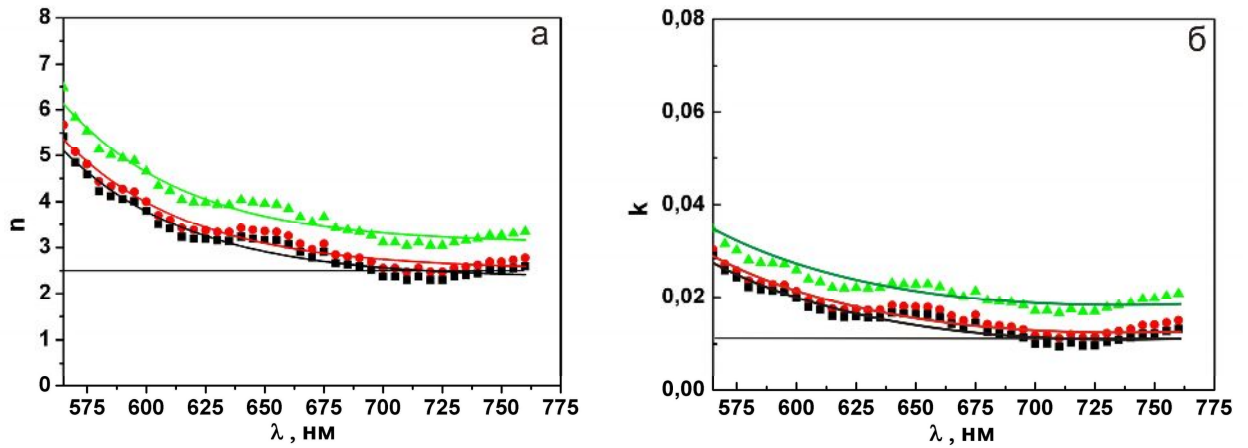


Рис. 3.20. Спектральні залежності коефіцієнтів заломлення $n(\lambda)$ (а) та екстинкції $k(\lambda)$ (б) плівок ZnTe, отриманих при різних режимах конденсації: $T_e = 973$ К: ■ – $T_s = 393$ К, ● – $T_s = 473$ К, ▲ – $T_s = 773$ К

3.5. Люмінесцентні характеристики плівок [182]

Серед різних методів дослідження та ідентифікації власних та домішкових дефектів у напівпровідникових матеріалах важливу роль відіграє метод низькотемпературної фотолюмінесценції [183]. Це пов'язано з його підвищеною чутливістю до зміни структури об'ємних та точкових дефектів та високою розрізнявальною здатністю. На даний час фотолюмінесцентні властивості об'ємних кристалів достатньо добре вивчено [32, 184-192], однак плівкові матеріали досліджені ще недостатньо.

Типовий спектр фотолюмінесценції для плівки ZnTe, отриманий при температурі вимірювання 4,2 К, представлено на рис. 3.21 а. В подальшому такі спектри перебудовувалися у вигляді залежностей відносної інтенсивності фотолюмінесценції від енергії світла, тобто у координатах інтенсивність-енергія (рис. 3.21 б). На рисунку рис. 3.21 б наведено такі спектри лише для високотемпературних конденсатів ZnTe, які завдяки деяким своїм структурним особливостям викликають підвищений інтерес при їх дослідженні. Як видно з рис. 3.21, в спектрах фотолюмінесценції спостерігається велика кількість ліній, енергії яких вказані на рисунку та представлені у таблиці 3.5.

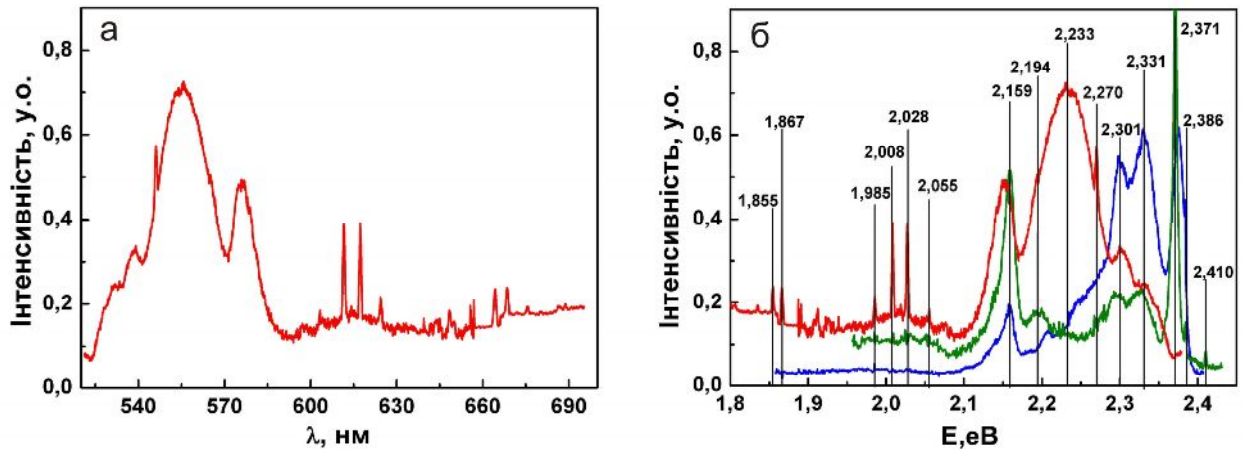


Рис. 3.21. Спектри фотолюмінесценції при $T=4,2$ К плівок ZnTe, отриманих при різних режимах конденсації: $T_e = 973$ К: синя – $T_s = 573$ К, зелена – $T_s = 673$ К, червона – $T_s = 773$ К

Аналіз та інтерпретація структури спектра, що спостерігається для вказаних плівок проведено на основі наявних літературних даних, зокрема, представлених в роботах [32, 184-192]. Деякі з них наведені на рис.3.22.

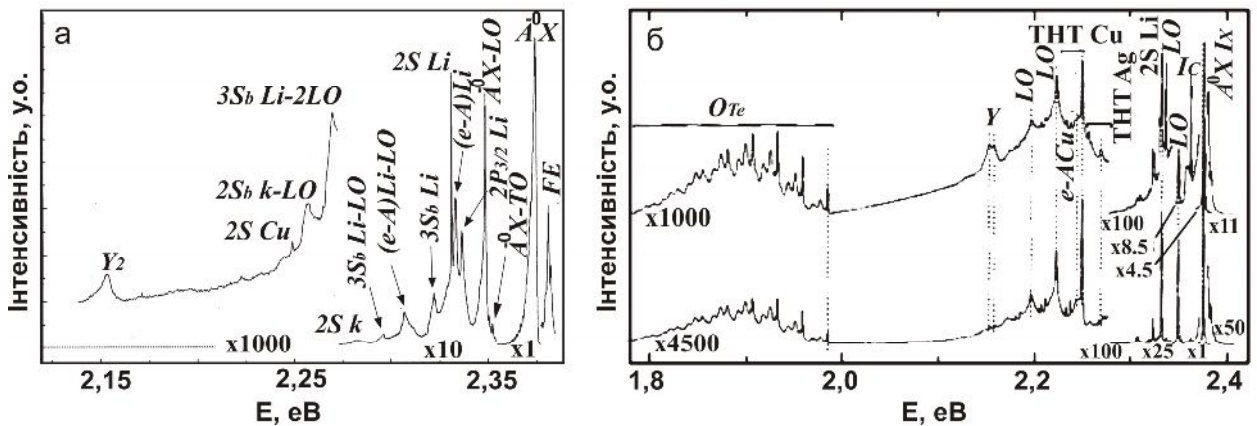


Рис. 3.22. Спектри фотолюмінесценції при $T = 5$ К полікристалів ZnTe, отриманих у динамічному вакуумі при $T_{om} = 873$ К з парової фази у точці P_{min} (а) та вирощених методом хімічного осадження з парової фази при $T_{om} = 943$ К (б) [185, 188]

В спектрах низькотемпературної фотолюмінесценції плівок ZnTe реєструються оптичні переходи із участю вільних (X) та зв'язаних на нейтральному акцепторі (A^0X) екситонів, переходи типу зона провідності –

акцепторна домішка (e-A), випромінювання зумовлене присутністю протяжних дефектів (Y - смуга), а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів різного типу (LO, TO, LA, TA - повторення). Енергії відповідних акцепторних центрів були визначені нами з використанням виразу $\Delta E = E_g - E_i$, де E_g – ширина ЗЗ кристалу ZnTe при $T=4,5$ К, E_i – енергія оптичного переходу для відповідних ліній фотолюмінесценції. Ці результати систематизовані у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5.

Основні лінії у спектрах фотолюмінесценції плівок ZnTe та їх інтерпретація

Лінія випромінювання, eВ	Літературні дані, eВ	Енергія активації акцептора, eВ	Тип рекомбінації	Інтерпретація
2,383	2,381-2,383	0,011	екситони	X, $n=1$ [184]
2,375	2,375	0,019	екситони	A^0X , A- V_{Zn} [32, 190]
2,371	2,374; 2,3745	0,023	екситони	A^0X , A-Li,Cu [184, 189]
2,331	2,3335; 2,3318	0,060	e-A	Li_{Zn} , Na_{Zn} [70, 184]
2,301	2,307	0,093	(e-A) Li-LO	Li_{Zn} [184]
2,270	2,270	0,124	e-A	Ag_{Zn}
2,233	2,230	0,161	e-A	Cu_{Zn} [184-188]
2,208		0,186		
2,194	2,195; 2,19	0,200	e-A	Y_1 [184],
2,159		0,235		
2,151	2,1545	0,243	e-A	Y_2 [184]
2,055	2,06	0,339		O_{Te} [191]
2,028	2,030	0,366	e-A	$O_{Te} - A$ [189]
2,008		0,386		
1,985	1,985	0,409		O_{Te} LO,TO, LA [189]
1,912	1,912	0,482		O_{Te} LO,TO, LA [189]
1,867	1,867	0,527		O_{Te} LO,TO,LA, [189]
1,855	1,855	0,539		O_{Te} LO,TO,LA, [189]
1,835	1,835	0,559		O_{Te} LO,TO,LA, [189]

Оптичні переходи із енергією 2,381 - 2,383 еВ спостерігались у ряді робіт [185, 186, 188], де проводились дослідження монокристалічного або полікристалічного ZnTe високої оптичної якості. Такі переходи звичайно пов'язується із вільним екситоном (X). В ранніх роботах, зокрема [190], лінію фотолюмінесценції із енергією $E_i=2,374-2,375$ еВ вважали обумовленою екситоном зв'язаним на акцепторі, поява якого зумовлена вакансією цинку V_{Zn}^- . В подальших дослідженнях [184-188] відмічена участь в утворенні екситонних акцепторних комплексів також інших акцепторних центрів, зокрема, пов'язаних із неконтрольованими домішками Li або Cu. На наш погляд, лінія із енергією $E=3,371$ еВ також пов'язана із випромінюванням зв'язаних екситонів, але акцептор має дещо іншу природу і, відповідно, іншу енергію активації. Такими акцепторами як вже згадувалося можуть виступати як власні заряджені дефекти, так і неконтрольовані залишкові домішки – Li, Na, Ag, Cu.

Слід відмітити, що присутність екситонних смуг в спектрах фотолюмінесценції для високотемпературних конденсатів ZnTe свідчить про їх високу оптичну та кристалічну якість. Ці лінії мають значну інтенсивність в спектрах плівок, отриманих при температурі підкладки $T_s=573$ К і ще більшу при $T_s=673$ К. В спектрах низькотемпературних конденсатів та від шарів, отриманих при більш високих температурах (773 К), екситонні лінії не спостерігались. Результати аналізу люмінесцентних даних свідчать, що найбільш структурно досконалі є конденсати нанесені при температурі (623 - 673) К. Отримані нами результати співпадають із результатами досліджень субструктурних характеристик плівок ZnTe, викладеними раніше, згідно з якими залежність розміру ОКР від температури підкладки має вигляд кривої з максимумом при $T_s = (600 - 650)$ К. Лінія з $E = 2,34$ еВ, яка згідно з [191] належить V_{Zn} в спектрах випромінювальної рекомбінації плівок ZnTe, нами не спостерігалася.

Цілий ряд близько розташованих ліній в інтервалі енергій $E = (2,30-2,33)$ еВ та $E = (2,17-2,25)$ еВ автори робіт [184-188] пов'язують із переходами

електронів зони провідності на мілкий акцепторний центр – літій або мідь та їх фононними повтореннями. Це смуги $2SLi$, $3S_bLi$, $(e-A) Li$, $2P Li$, $4S_bLi$, $4S_bLi-LO$, $2SCu$, $3S_bCu$, $4S_bCu$, $2S_b Cu - LO$, $2S_b Cu - 2LO$ та інші (рис. 3.22). Експериментальні і теоретичні значення енергій основного і збудженого станів для основних залишкових акцепторних домішок в ZnTe (літій та міді) наведені в роботі [184]. Вони лежать у інтервалі $\Delta E = 0,0009-0,0606$ eВ для літію та $\Delta E = 0,001-0,148$ eВ для міді. Однак в [28] лінію з $E = 2,332$ eВ пов'язують із іншою залишковою домішкою – Na_{Zn} , а в [190] із власним дефектом V_{Zn} . Ще один оптичний перехід із енергією $E = 2,27$ eВ автори [186] пов'язують з домішкою срібла $2S Ag$. Роздільної здатності приладу, який використовувався, для розділення близько розташованих переходів зона провідності - домішка літію, срібла, міді, було не достатньо, а тому вони окремо в спектрі не проявляються і дають уширену смугу фтолюмінесценції. Слід відмітити суттєве збільшення інтенсивності смуги, пов'язаної із міддю, та її зменшення у випадку літія для плівки, отриманій при $T_s = 773$ К. Можливо цей ефект обумовлений забрудненням халькогеніду атомами матеріалу нагрівача підкладки, який зроблений з міді, де срібло є традиційною домішкою.

Цікавим є питання щодо походження смуг Y_i , положення якої знаходиться в інтервалі енергій 2,10–2,21 eВ. Такі переходи вперше спостерігалися у роботах [184-188], де їх пов'язують із протяжними дефектами. Слід зазначити, що поява Y_i – ліній пов'язана із наявністю порушення кристалічної ґратки матеріалу поблизу некогерентних границь двійників, дислокацій та ін., тобто наявністю обірваних зв'язків у напівпровіднику. Таким чином, лінії із енергіями $E=2,159$ eВ та $2,194$ eВ eВ можуть бути інтерпретовані як пов'язані з протяжними дефектами Y_2 (2,155) та Y_1 (2,195 eВ) [184].

В літературних джерелах існує протиріччя щодо походження ліній при енергіях (1,830-1,985) eВ. Автори [188] вважають, що ці лінії обумовлені киснем O_{Te} , його комплексами та фононними повтореннями цих піків. У [187]

з киснем пов'язують пік з $E = 1,985$ eV, а лінії в інтервалі 1,85-1,95 eV вважають обумовленими оптичними переходами з участю фононів та цього центру (фононні LO-, TO-, LA-, TA - повторення). Дещо інше енергетичне положення лінії, обумовленої киснем наводиться в [191], а саме 2,06 eV. Таким чином, на основі аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що лінії фотолюмінесценції в інтервалі енергій (1,835-2,055) eV скоріше за все пов'язані з киснем, його комплексами та фононними повтореннями. Якщо це так, то тоді аналіз спектрів фотолюмінесценції плівок ZnTe свідчить, що вміст кисню в них збільшується при зростанні температури конденсації. Дійсно, якщо в конденсатах, отриманих при 573 K кисень не виявляється, то у випадку високотемпературних плівок ($T_s=773$ K) його вміст є суттєвим. Концентрація кисню у матеріалі також дуже сильно залежить від вакуумних умов в процесі нанесення плівок та якості шихти.

Таким чином, низькотемпературні фотолюмінісцентні дослідження плівок дозволили встановити, що отримані шари ZnTe є хімічно чистими. В конденсатах виявляються тільки традиційні залишкові домішки – Li, Ag, Cu, а для високотемпературних шарів – O. Кальцію, виявленого методом вторинної мас-спектрометрії, не знайдено, що свідчить про те, що він попадає в плівки з підкладки в процесі дифузії. Не виявлені також домішки вуглецю та кремнію. Присутність ліній вільних та зв'язаних екситонів свідчить про високу структурну досконалість об'єму зерен кристалітів в плівках ZnTe.

Висновки до розділу 3

В результаті комплексного дослідження поверхні, структурних, субструктурних та оптичних властивостей конденсатів ZnTe, отриманих при різних фізико-технологічних умовах конденсації встановлено, що:

1. При низьких температурах $373 \text{ K} < T_s < 573 \text{ K}$ збільшення розмірів кристалітів при збільшенні товщини плівок майже не відбувалося, а самі зерна набували рівноосну форму. При температурах конденсації, яка була більшою за $1/3$ ($T_s \sim 570 \text{ K}$) температури плавлення ZnTe, відбувалася зміна механізму росту плівок: утворювалися конденсати зі стовпчастою структурою зерен, при цьому формувалася аксіальна текстура росту конденсатів $[111]$, перпендикулярна їх поверхні. Середній розмір стовпчастих зерен в площині плівок при зростанні T_s зростав від $D = 0,1 \text{ мкм}$ до $3-8 \text{ мкм}$ при $d \sim 10 \text{ мкм}$.

2. Тонкі шари ZnTe, отримані при різних фізико-технологічних умовах конденсації, були однофазними, стійкої кубічної фази. Їх текстурованість змінювалася збільшуючись при низьких та високих T_s . Значення періоду кристалічної ґратки зразків, отриманих при різних температурах підкладки добре корелюють зі значеннями монокристалічного ZnTe і приймають значення в інтервалі $a = 0,609 - 0,612 \text{ нм}$, що знаходиться в межах похибки досліджень.

3. Вивчення хімічного складу дозволило встановити, що плівки ZnTe у всьому дослідженому інтервалі T_s мають деякий надлишок телуру над цинком ($\Delta = 0,084-0,030$), при цьому їх склад є практично сталим за товщиною зразка.

4. Вперше з використання графічного методу Холла (апроксимації Гауса і Коші) без урахування анізотропії мікронапружень та з її врахуванням, а також за допомогою методу потрійної згортки визначені розміри ОКР, рівень мікронапружень, концентрація ДП в плівках ZnTe. Встановлено, що врахування анізотропії мікронапружень приводить лише до зміни значень мікрореформацій в плівках в напрямі $[200]$ і не змінюють інші величини.

При збільшенні T_s розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному

площинам (111) в плівках ZnTe, спочатку зростає від $L \sim 59$ нм до $L \sim 69$ нм, а потім зменшується до $L \sim 62$ нм. Знайдений інтервал температур ($T_s = 600-650$ К), в якому цей розмір є максимальним. Рівень мікродеформацій у цьому напрямі монотонно зменшується при збільшенні T_s від $\varepsilon \sim 1,29 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \sim 0,64 \cdot 10^{-3}$. Механізми зростання розмірів ОКР та зменшення рівня мікродеформацій в конденсатах носять активаційний характер з енергіями $\Delta E_1 = 0,02$ еВ та $\Delta E_2 = 0,11$ еВ. Концентрація ДП α' у плівках ZnTe зменшується при зростанні температури підкладки від 0,67% до 0,04%;

5. Дослідження оптичних характеристик конденсатів показало, що при зростанні T_s відбувається незначне збільшення ширини ЗЗ матеріалу від $E_g = 2,22$ еВ до $E_g = 2,23$ еВ. Отримані спектральні залежності коефіцієнтів заломлення і екстинкції плівок халькогенідів та розраховані значення $n_\infty = 2,43-2,60$, $k_\infty = 0,012-0,016$.

6. Низькотемпературні фотолюмінісцентні дослідження плівок дозволили встановити, що шари ZnTe є хімічно чистими. В конденсатах виявляються тільки традиційні залишкові домішки – Li, Ag, Cu, O. Присутність піків вільних та зв'язаних на акцепторі екситонів свідчить про високу структурну досконалість об'єму зерен кристалітів.

7. В результаті досліджень визначені фізико-технологічні умови конденсації однофазних високотекстурованих, структурнодосконалих полікристалічних плівок ZnTe ($T_e = 973$ К, $T_s = 523-773$ К), придатних для використання у приладових структурах.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА СПЕКТР ЛОКАЛІЗОВАНИХ СТАНІВ ПЛІВОК ZnTe

4.1. Загальна характеристика ВАХ та $\sigma - T$ залежностей плівок ZnTe [169, 193, 194]

Для вивчення електричних властивостей плівок телуриду цинку та визначення параметрів ЛС у ЗЗ матеріалу вимірювалися темнові ВАХ сендвіч-структур – струмопровідна підкладка (Cr) – плівка ZnTe – верхній струмознімальний контакт (Cr, Ag) при різних температурах вимірювання. Крім цього, досліджувалися залежності провідність - температура на омічній, а у ряді випадків квадратичній ділянці ВАХ. Після цього будувалися графіки у координатах $Lg\sigma - 1/T$. Відомо, що нахил цих залежностей до осі температур дозволяє знайти енергії залягання акцепторних (донорних) центрів у зразках при температурі вимірювання [162, 163].

Для дослідження енергетичного спектру ЛС точкових дефектів у плівках ZnTe нами був застосований метод, що базується на аналізі ВАХ в режимі СОПЗ. Відомо [39, 89], що нелінійності і стрибки струму на ВАХ дозволяють визначити такі важливі характеристики пасток як їх енергія залягання у ЗЗ напівпровідника (E_t) та концентрація (N_t). Для отримання інформації про параметри ЛС, нами, наряду з традиційним модельним підходом [39-89], використовувався метод ІС глибоких пасток [111-118]. Метод аналізу ВАХ СОПЗ був вибраний для дослідження ЛС у плівках, завдяки своїй високій чутливості до низьких концентрацій пасток ($N_t < 10^{15} \text{ см}^{-3}$) та можливості застосування до напівізолюючого матеріалу, яким, внаслідок свого високого опору, є плівки ZnTe.

Типові ВАХ, виміряні при різних температурах, багат шарових структур, де плівки ZnTe отримані при різних фізико-технологічних умовах

конденсації, побудовані у подвійних логарифмічних координатах, наведені на рис 4.1. На цьому рисунку також представлені $\sigma - T$ залежності, зняті на омичній ділянці кривих струм – напруга.

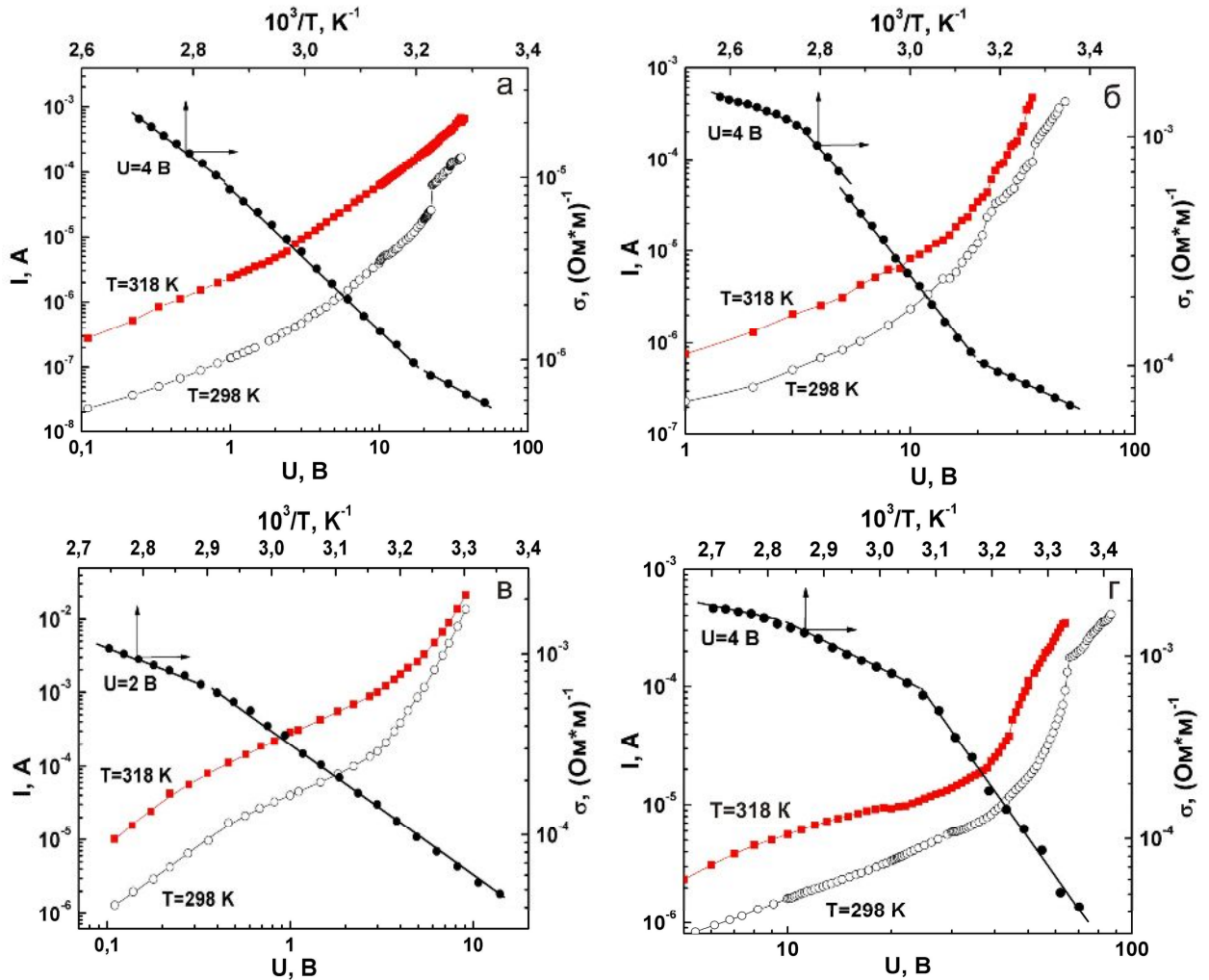


Рис. 4.1. Типові ВАХ структур Cr/ZnTe/Ag, виміряні при різних температурах, та залежності $Lg\sigma - 1/T$, одержані на омичній ділянці ВАХ. Плівки отримані при $T_e = 973$ К та T_s : 673 К (а); 773 К (б); 823 К (в); 873 К (г)

Як видно з рисунку, залежності провідність-температура низькотемпературних конденсатів являють собою дві-три лінійні ділянки, кут нахилу яких до осі T (рис. 4.1.а) зменшується при зменшенні температури вимірювання. Такі особливості $\sigma - T$ залежності є характерними для матеріалу, який містить декілька видів акцепторних (донорних) домішок з

різною енергією активації. У випадку ZnTe, який має p -тип провідності, вигляд $\sigma - T$ залежностей визначається саме акцепторними домішками. Дещо інший вигляд мають залежності високотемпературних конденсатів (рис. 4.1 в, г). Тут ми бачимо лінійні ділянки, кут нахилу яких до осі T збільшується при зменшенні температури вимірювання. Це є характерним для скомпенсованих матеріалів [163]. Вплив компенсації починає проявлятися при достатньо низьких температурах вимірювання, коли концентрація електронів стає близькою до концентрації акцепторних центрів. При цьому, кут нахилу прямих до осі T зростає від значення $\Delta E_a/2k$ до значення $\Delta E_a/k$, звідки можна визначити енергію активації акцепторних станів.

Більш докладну інформацію про параметри ЛС в напівпровідникових плівках ZnTe можна отримати, знімаючи температурні залежності провідності на омічній та квадратичній ділянках ВАХ [39]. Відповідні ВАХ та $\sigma - T$ залежності симетричних структур Cr/ZnTe/Cr наведені на рис. 4.2.

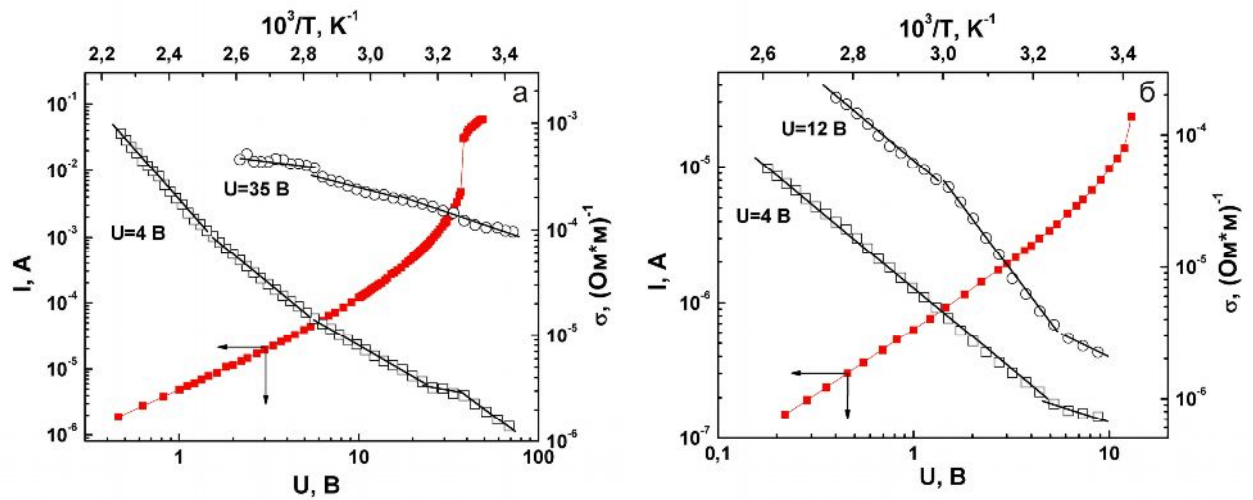


Рис. 4.2. Типові ВАХ структур Cr/ZnTe/Cr, виміряні при кімнатній температурі та залежності $Lg\sigma - 1/T$, одержані на омічній та квадратичній ділянках ВАХ. Плівки ZnTe отримані при $T_e = 973 K$ та T_s : 623 K (а); 723 K (б)

Кут нахилу прямих до осі T на квадратичній ділянці дозволяє безпосередньо знайти енергію залягання пасток, при цьому виявляються більш мілкі рівні, оскільки глибокі заповнені носіями заряду, інжекттованими в матеріал.

На рисунку 4.3 наведено сімейство ВАХ, знятих при різних температурах вимірювання та залежність провідності-температура зняту на омичній ділянці ВАХ. З рисунку видно, що провідність зразків при збільшенні T зростає, одночасно напруга повного заповнення пасток U_{TFL} , після якої відбувається різке збільшення провідності плівки, слабо залежить від температури.

Як показали дослідження, вигляд ВАХ багат шарових структур метал-напівпровідник-метал

визначається умовами конденсації плівок халькогеніду, їх кристалічною структурою, матеріалом верхнього і нижнього струмознімального контакту.

Встановлено, що у випадку структур Cr/ZnTe/Ag, при різній полярності напруги зміщення, їх ВАХ були несиметричними. При цьому коефіцієнт випрямлення при $U \sim 0,5$ найчастіше складав 3-5. Прямому напрямку відповідала негативна полярність на верхньому струмознімальному контакті. Такі особливості ВАХ свідчать про утворення в структурі потенціального бар'єру на межі метал-напівпровідник. Найбільш цікавим було те, що

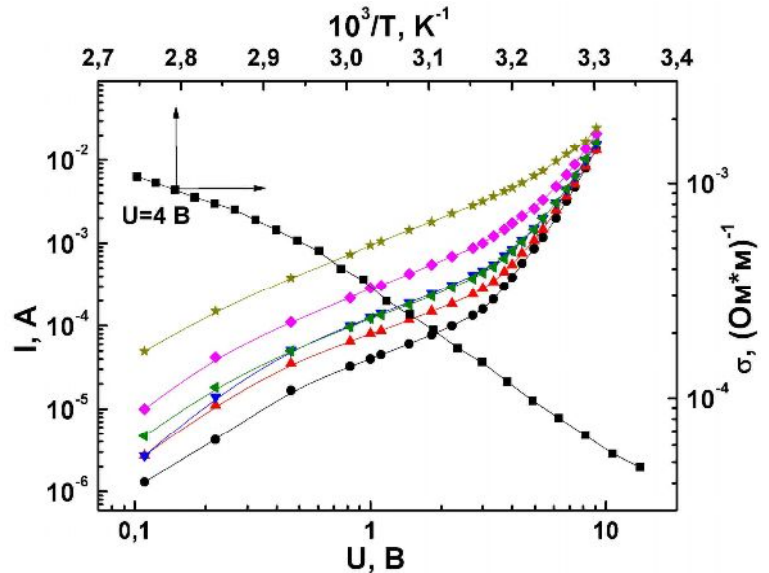


Рис. 4.3. ВАХ структури Cr/ZnTe/Ag, виміряні при температурах: ● – $T = 298$ К; ▲ – $T = 303$ К; ▼ – $T = 308$ К; ► – $T = 313$ К; ◆ – $T = 318$ К; * – $T = 323$ К, та $Lg\sigma - 1/T$ залежність, одержана на омичній ділянці ВАХ. Плівка отримана при $T_e = 973$ К та $T_s = 823$ К

асиметрію проявляли ВАХ симетричних структур Cr/ZnTe/Cr (рис. 4.4). Така асиметрія спостерігалася як в області малих, так і в області великих напруг зміщення, коли вигляд ВАХ визначався протіканням СОПЗ. Цей ефект є нетривіальним і потребує пояснення. В подальшому, в результаті моделювання, нами було показано, що асиметрія ВАХ, при великих напругах зміщення, може бути обумовлена просторової неомогенністю зразків, пов'язаною з присутністю приповерхневих ЛС або з їх неоднорідним розподілом по товщині зразків.

На ВАХ високотемпературних конденсатів ZnTe, в області високих

напруженостей поля, спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруги. Як правило, виділялись ділянки з залежністю струму від напруги виду: $I-U$, $I-U^2$, $I-U^{3-5}$, $I-U^{8-10}$. У ряді випадків після суперлінійних ділянок спостерігалась квадратична залежність I від U , яка потім знову переходила у суперлінійну з дуже великим нахилом η ($\eta \sim 13-25$). Після цього відбувався стрибок струму, і зразки переключалися у низькоомний стан. Перехід високоомних зразків у низькоомний стан при цьому, у більшості випадків, був незворотним.

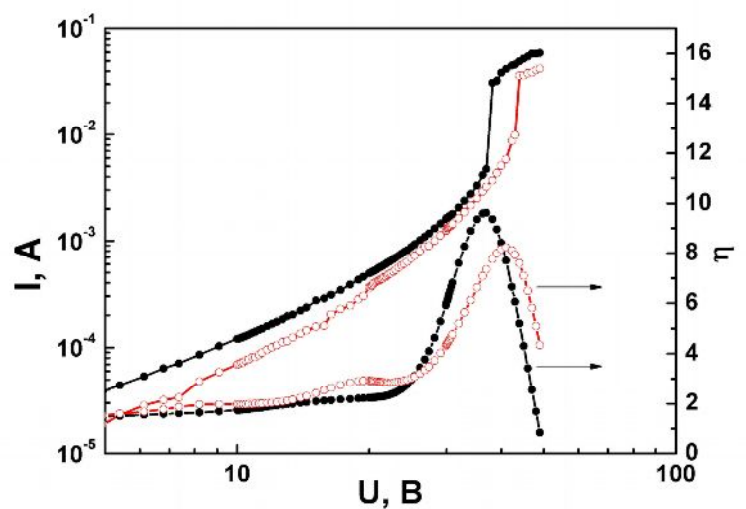


Рис. 4.4. Типова ВАХ СОПЗ

багатошарової структури Cr/ZnTe/Cr у подвійних логарифмічних координатах при прямій (●) та оберненій (○) полярності напруги зміщення та результати її диференціювання. Плівка ZnTe отримана при $T_e = 973$ К та $T_s = 623$ К

Особливості ВАХ добре розрізняються на залежностях $\eta - LgU$, які дозволяють виявити тонку структуру кривих струм-напруга (рис.4.4). Кожна

точка цього графіку визначає кут нахилу кривої струм-напруга у подвійному логарифмічному масштабі до осі напруги. Залежності $\eta - LgU$ були одержані нами шляхом знаходження похідної у кожній експериментальній точці ВАХ СОПЗ. Математично задача зводилася до побудови згладжувального кубічного сплайна, що апроксимує експериментальні дані та його диференціювання у вузлах [165].

Вигляд отриманих ВАХ при високій напрузі зміщення є характерним для монополярної інжекції носіїв, але оскільки згідно з [164] існують інші механізми струмоперенесення через зразки, які призводять до якісно подібних залежностей струм-напруга, проводилась додаткова їх ідентифікація згідно процедурі, описаній у розділі 2. Для цього здійснювався спільний аналіз залежностей $LgI - LgU$, $\eta - LgU$ та $Lg\eta - LgU$. Це дозволило ідентифікувати відповідні високовольтові механізми зарядоперенесення у зразках, а у деяких випадках визначити їх тип.

Для подальшого уточнення домінуючого механізму струмоперенесення через базовий шар ZnTe, нами у екстремальних точках залежності $\eta - LgU$ розраховувався коефіцієнт дискримінації Q_{ext} та проводилося його співставлення з коефіцієнтами, характерними для інших механізмів [164]. Для цього використовувалися програми розроблені у [165]. В результаті розрахунків з'ясувалося, що практично у всіх випадках $Q_{ext} > 10^6 - 10^7$, що суттєво перевищує значення Q_{ext} , характерні для польової іонізації пасток, а також бар'єрного механізму зарядоперенесення у матеріалі. Це, у відповідності до [164], свідчить про те, що екстремуми на залежностях $\eta - LgU$ обумовлені заповненням пасток, розміщених у плівках ZnTe, носіями заряду, інжекттованими з металевого контакту. Використання декількох методів визначення механізму зарядоперенесення у досліджених структурах, які доповнюють один одного, дозволяє з великою достовірністю стверджувати, що особливості ВАХ багат шарових структур, де плівки ZnTe отримані при $T_s > 573$ К, були обумовлені саме механізмом СОПЗ.

Вигляд ВАХ низькотемпературних конденсатів ZnTe часто визначався

механізмом Пула-Френкеля, який заключається у пониженні термічної енергії іонізації кулонівських центрів у присутності зовнішнього електричного поля. В результаті цього зростає ймовірність вивільнення носіїв заряду, захоплених ЛС. Відомо, що густина інжекційного струму при цьому описується виразом [58, 61]

$$j = e\mu n_0 \frac{U}{d} \exp\left(\frac{\omega U^{1/2}}{rkTd^{1/2}}\right), \quad (4.1)$$

де ω – коефіцієнт Пула-Френкеля;

$r = 1$ (2) для нормального (аномального) ефекту Пула-Френкеля.

Ця залежність лінеризується у координатах $Lg j/U - U^{1/2}$. ВАХ низькотемпературної плівки ZnTe, перебудована у відповідних координатах, наведена на рисунку 4.5. Лініаризація експериментальних результатів у координатах $Lg j/U - U^{1/2}$ однозначно свідчить про реалізацію механізму Пула-Френкеля в досліджених плівках. Це вказує на присутність у низькотемпературних зразках високої концентрації достатньо мілких ЛС.

У подальшому, нами оброблялися тільки ВАХ, вигляд яких був обумовленим інжекційними струмами. На таких кривих, ділянці стрімкого зростання струму, як правило, передує ділянка з майже квадратичною залежністю I від U (рис. 4.1 - 4.4). Це є характерним для СОПЗ у випадку присутності у зразках мілких пасток. Присутність суперлінійних ділянок з нахилом $\eta \sim 3-5$ після квадратичної ділянки є характерним для експоненціального розподілу пасток по енергіям, в той час, як більш стрімке зростання струму, звичайно, спостерігається в зразках з моноенергетичними ЛС [39, 89].

На кривих $\eta - LgU$, отриманих в результаті обробки ВАХ СОПЗ, як правило, спостерігалось 1–2 максимуми, яким на $I - U$ залежностях відповідали ділянки стрімкого зростання струму. При цьому, найбільш часто, значення η_{ext} лежали в інтервалі 8–10. Іноді на залежності $\eta - LgU$

виявлялися практично горизонтальні ділянки з майже сталим нахилом $\eta > 2$.

Особливості ВАХ у першому і другому випадках можна пояснити присутністю у зразках ряду моноенергетичних або близьких до моноенергетичних пасток з різною глибиною залягання і концентрацією, або присутністю експоненціального (чи іншої форми) розподілу ЛС за енергією. Особливі точки ВАХ СОПЗ та суперлінійні ділянки в подальшому були використані для розрахунку параметрів пасток в матеріалі, омічні ділянки – для розрахунку питомої провідності шарів ZnTe.

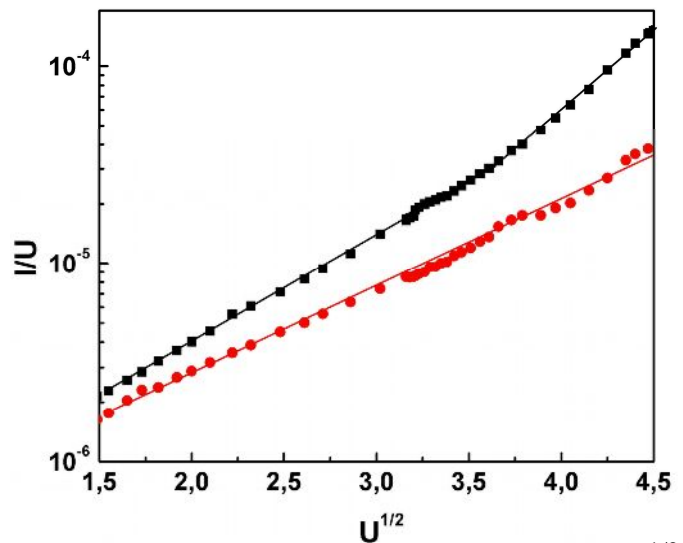


Рис. 4.5. Залежності $Lg j/U - U^{1/2}$

від низькотемпературних конденсатів ZnTe. Плівка ZnTe отримана при $T_e = 973$ К та $T_s = 523$ К

Результати вивчення енергетичного спектру пасток у плівках ZnTe можливо частково перевірити шляхом дослідження температурної залежності провідності конденсатів. Типові графіки $Lg\sigma - 1/T$, зняті на омічній ділянці ВАХ, наведені на рис. 4.1-4.3. У області температурної активації провідності звичайно спостерігалось 2–3 лінійні ділянки, з нахилу яких визначалася енергія активації провідності. Розрахунки цієї енергії проводились у відповідності з виразами, характерними для некомпенсованих або компенсованих напівпровідників, залежно від вигляду залежності $Lg\sigma - 1/T$ [120, 162, 163].

Слід відмітити, що нами, як і авторами [69], спостерігалася зміна провідності досліджуваних зразків при їх відпалах в процесі знімання $\sigma - T$ залежностей. Відповідні температурні залежності питомої провідності одного з зразків наведені на рис. 4.6. Як правило, стабілізація властивостей плівок ZnTe спостерігалася після другого відпалу до 373 К.

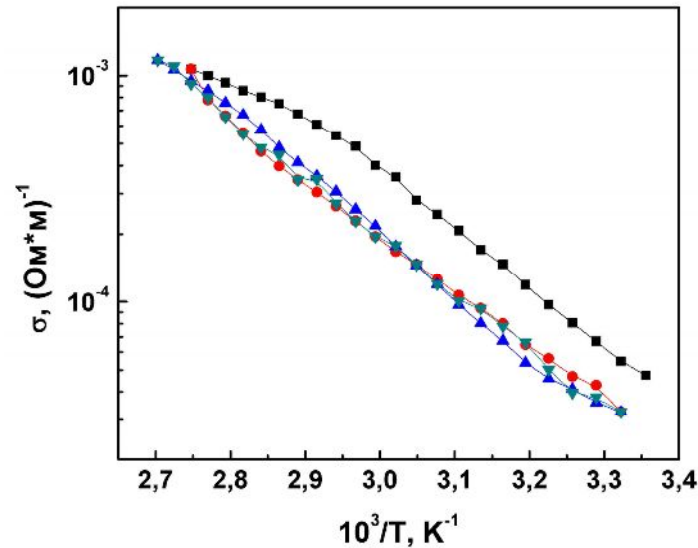


Рис. 4.6. Температурна залежність питомої провідності плівки ZnTe отриманої при $T_e = 973$ К, $T_s = 823$ К в процесі відпалу зразка:

■ – 1-ий нагрів; ● – 1-е охолодження; ▲ – 2-ий нагрів; ▼ – 2-е охолодження

4.2. Вплив просторової неоднорідності зразків на точність визначення параметрів ЛС у плівках ZnTe методом аналізу ВАХ СОПЗ [195, 196]

Електричні властивості напівпровідникових матеріалів у значній мірі визначаються присутністю глибоких пасток, здатних захоплювати вільні носії заряду. Дослідження ЛС у ЗЗ цих речовин є актуальною науковою задачею, оскільки вони зумовлюють такі важливі параметри матеріалу, як час життя носіїв заряду, їх довжину вільного пробігу та інше, а отже, і експлуатаційні характеристики напівпровідникових приладів таких, наприклад, як СЕ, створених на їх основі.

Для дослідження ЛС у високоомних матеріалах в наш час широко використовується метод, заснований на аналізі ВАХ в режимі СОПЗ [61, 91, 96, 99]. Так ZnTe та CdS були одними з перших матеріалів, у яких спостерігалися інжекційні струми [39]. При цьому інформацію про параметри глибоких пасток одержують шляхом порівняння експериментальних ВАХ СОПЗ з кривими, розрахованими теоретично у припущенні, що в

напівпровіднику присутні деякі модельні розподіли ЛС [39, 89]. При інтерпретації ВАХ СОПЗ також вважається, що зразки, які вивчаються, є просторово однорідними [39]. Це припущення є придатним у випадку монокристалічних об'ємних матеріалів, але не може бути використане для полікристалічних або аморфних плівок, одержаних вакуумною конденсацією або іншими методами. У цьому випадку біля підкладки формується перехідний шар з підвищеною кількістю дефектів, які можуть виступати пастками. Саме такий механізм росту, наприклад, є характерним для конденсації плівок ZnTe на неорієнтованих підкладках (рис.3.1).

До просторової неоднорідності зразків можуть також приводити операції, пов'язані з їх післяростовою обробкою, як то відпал, травлення та інше. Такі процедури є звичайними при одержанні СЕ та інших приладів на основі гетеропереходів [1, 40].

Нарешті, додаткові ЛС обов'язково виникають на міжфазних поверхнях напівпровідник-метал або напівпровідник-напівпровідник, які є обов'язковим елементом приладових структур [40]. Наприклад, приповерхневі стани з концентрацією яка може досягати 10^{14} см⁻², виникають у гетеропереходах ZnTe/CdTe.

Таким чином, оскільки вимірювання параметрів пасток у напівпровідниковому матеріалі проводиться у багат шаровій структурі, нехтування приповерхневими станами, як це робиться у класичних роботах [39, 61, 91, 96, 99], є фізично неприпустимим. Напівпровідникові плівки, що досліджуються, майже завжди є просторово неоднорідними. Це може істотно змінити вигляд кривих струм-напруга і привести до некоректності у визначенні параметрів ЛС з ВАХ СОПЗ.

У зв'язку з цим, у даній главі аналізується вплив неоднорідності просторового розподілу пасток на вигляд ВАХ СОПЗ та надійність визначення параметрів ЛС з них у плівках ZnTe та шарах інших матеріалів з подібними фізичними властивостями.

4.2.1. Вольт-амперні характеристики струмів, обмежених просторовим зарядом просторово неоднорідних матеріалів [195, 196]

Рівняння, що описують ВАХ СОПЗ плоско-паралельних напівпровідникових зразків з пастками та струмознімальними електродами, один з яких забезпечує інжекцію носіїв заряду в матеріал, можуть бути одержані шляхом сумісного розв'язку рівняння безперервності та Пуассона [39]:

$$j = e\mu E(x)n_f(x), \quad (4.2)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e \left[(n_f(x) - n_0) + \sum_j (n_{t_j}(x) - n_{t_{j0}}) \right]}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{en_s(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (4.3)$$

де j – густина струму, що протікає крізь зразок;

$E(x)$ – напруженість електричного поля, що змінюється за товщиною зразка від інжектуючого носії катоду ($x=0$) до колектуючого носії аноду ($x=d$);

$n_f(x)$ – концентрація вільних носіїв заряду при інжекції;

n_0 – рівноважна концентрація носіїв;

$n_{t_j}(x)$ – фактична концентрація носіїв, що захоплені пастками j -ї групи з енергією залягання E_{t_j} ;

$n_{t_{j0}}$ – рівноважна концентрація носіїв, що захоплені пастками j -ї групи;

$n_s(x)$ – мповна концентрація інжекттованих носіїв у матеріалі.

В подальшому всіма доданками у співвідношенні (4.3), окрім тих, що містять n_t , будемо нехтувати, що виправдано в режимі СОПЗ, тоді

$$n_s(x) \sim \sum_j n_{t_j}(x).$$

Система рівнянь (4.2), (4.3) може бути розв'язана, якщо відомий зв'язок між n_f та n_t . Будемо вважати, що всі стани в матеріалі знаходяться в термодинамічній рівновазі з відповідними вільними зонами, тоді їх заповнення носіями заряду визначається положенням квазірівня Фермі E_F . З

використанням статистики Больцмана для вільних носіїв і Фермі-Дірака для локалізованих можна записати [39, 89]:

$$n_f(x) = N_{C(V)} \exp\left(\frac{E_{C(V)}(x) - E_F(x)}{kT}\right), \quad (4.4)$$

$$n_t(E, x) = \frac{h(E, x)}{1 + g \exp\left(\frac{E_t(x) - E_F(x)}{kT}\right)}, \quad (4.5)$$

де $N_{C(V)}$ – ефективна густина вільних станів у зоні провідності (валентній зоні) матеріалу;

$E_F(x)$ – положення квазірівня Фермі при інжекції;

$h(E, x) = dN_t/dE$ – функція, що описує розподіл густини ЛС за енергією та координатою;

N_t – концентрація пасток з енергією E ;

g – фактор спінового виродження рівня ЛС, який залежить від зарядового стану пасток і набуває значень 1/2, 1 або 2 (як правило, у більшості випадків приймається що $g = 1$).

Відлік енергії залягання пасток в ЗЗ будемо проводити від краю зони провідності або валентної зони в залежності від типу (n чи p) матеріалу, що досліджується: $E_{C(V)}(x) = 0$.

У більшості досліджень [39, 61, 91, 96, 99] просторовий розподіл пасток у напівпровідниках вважається однорідним, тоді з рівнянь (4.2) та (4.3), у випадку, коли $h(E, x) = h(E)$, можна отримати наступні співвідношення для розрахунку ВАХ СОПЗ гомогенних зразків [197]:

$$j = e\mu n_f^h(d) \frac{\alpha U}{d}, \quad (4.6)$$

$$n_s^h(d) = \frac{\alpha\beta\varepsilon\varepsilon_0 U}{ed^2}, \quad (4.7)$$

де $n_f^h(d)$ – концентрація вільних носіїв на аноді;

$n_s^h(d)$ – повна концентрація інжектованих носіїв? захоплених у матеріалі поблизу анода;

α – коефіцієнт, що враховує відмінність напруженості електричного поля поблизу анода від її середнього значення в зазорі між електродами;

β – коефіцієнт, що враховує відмінність $n_s^h(d)$ поблизу анода від середнього значення в зазорі між електродами.

Повна концентрація носіїв у матеріалі може бути визначена із співвідношення $n_s^h(d) = \int_E n_s^h(E, d) dE$. У подальшому будемо використовувати низькотемпературне наближення [107, 115], тоді функція Фермі – Дірака може бути замінена на функцію Хевісайда і $n_s(E, d) \sim h(E, d)$.

Як правило, при розрахунках ВАХ коефіцієнти α та β у співвідношеннях (4.6) та (4.7) приймають сталими [110, 197], але більш точна теорія [198] свідчить, що вони є функціями густини струму та напруги

$$\alpha = 2 - \gamma, \quad (4.8)$$

$$\beta = \frac{(1 - \gamma)(1 - \gamma) + \gamma'}{(2 - \gamma)}, \quad (4.9)$$

де $\gamma = d \ln U / d \ln j$ – нахил ВАХ у подвійних логарифмічних координатах;

$$\gamma' = d^2 (\ln U) / d (\ln j)^2.$$

У подальшому другою похідною γ' , яка є суттєво меншою ніж перша γ [107], будемо нехтувати, тоді $\beta = 1 - \gamma$. Оскільки похідна γ в режимі СОПЗ при збільшенні напруги зміщення U , прикладеної до зразка, змінюється від 0,5 до 0, легко побачити з співвідношень (4.8) - (4.9), що ці параметри на квадратичній ділянці ВАХ набувають значень $\alpha = 1,5$, $\beta = 0,5$, в той час як у матеріалі з повністю заповненими пастками $\alpha \rightarrow 2$, $\beta \rightarrow 1$.

Для врахування просторової неоднорідності зразків будемо вважати,

що функцію, яка описує розподіл пасток, можна розбити на дві частини, що залежать тільки від енергії та просторової координати $h(E, x) = h(E) \cdot S(x)$, де $h(E)$ – функція, що описує енергетичний, а $S(x)$ – просторовий розподіл пасток. У цьому випадку, як показано у [89], для довільного енергетичного розподілу ЛС може бути записаний закон подібності

$$\frac{j}{d} \left(\frac{d}{d_{ef}} \right) = f \left[\frac{U}{d^2} \left(\frac{d}{d_{ef}} \right)^2 \right], \quad (4.10)$$

де d_{ef} – ефективна товщина зразка.

З співвідношення (4.10) випливає, що напівпровідник з неоднорідним просторовим розподілом пасток є еквівалентним матеріалу з однорідним розподілом ЛС, якщо дійсну товщину зразка замінити деякою ефективною.

Ефективна товщина для напівпровідника з пастками, розподіленими за енергією експоненціально, або на «хвостах» розподілів іншого виду, з використанням коефіцієнтів α і β визначається наступним чином:

$$d_{ef} = \left[(2 - \gamma) \int_0^d \left(\int_0^z S(x) dx \right)^{1-\gamma} dt \right]^{(2-\gamma)^{-1}} = \left[\alpha \int_0^d \left(\int_0^z S(x) dx \right)^\beta dt \right]^{\alpha^{-1}}. \quad (4.11)$$

Легко показати, що у випадку просторово однорідних матеріалів, коли $S(x) = const = 1$, їх ефективна товщина співпадає з дійсною

$$d_{ef} = \left[\alpha \int_0^d \left(\int_0^z S(x) dx \right)^\beta dt \right]^{\alpha^{-1}} = d. \quad (4.12)$$

Як нами було показано у [195], з урахуванням неоднорідності напівпровідника за об'ємом, у випадку експоненціальних енергетичних

розподілів, або на «хвостах» розподілів іншого вигляду співвідношення (4.6) та (4.7) набудуть вигляду:

$$j = e\mu n_f^{inh}(d) \frac{\alpha U}{d} \frac{d}{d_{ef}} \langle S \rangle^\beta = e\mu n_f^{inh}(d) \frac{\alpha U}{d} \delta_1, \quad (4.13)$$

$$n_s^{inh}(d) = \frac{\alpha\beta\varepsilon\varepsilon_0 U}{ed^2} \left(\frac{d}{d_{ef}} \right)^2 \langle S \rangle^{\beta-1} = \frac{\alpha\beta\varepsilon\varepsilon_0 U}{ed^2} \delta_2, \quad (4.14)$$

де $n_f^{inh}(d)$ – концентрація вільних носіїв на аноді у випадку неоднорідного матеріалу;

$n_s^{inh}(d)$ – повна концентрація вільних носіїв на аноді;

$\langle S \rangle = \int_0^d S(x) dx / d_{ef}$ – усереднене за товщиною шару значення функції

просторового розподілу.

Можна побачити, що співвідношення (4.13) та (4.14) відрізняються від аналогічних виразів (4.6), (4.7), одержаних в припущенні просторової однорідності матеріалу, присутністю корегуючих коефіцієнтів δ_1 та δ_2 .

Коефіцієнти δ_1 та δ_2 можуть бути розраховані із використанням наступних співвідношень

$$\delta_1 = \frac{d}{d_{ef}} \left(\frac{\int_0^d S(x) dx}{d_{ef}} \right)^\beta = \frac{d}{d_{ef}} \langle S \rangle^\beta, \quad (4.15)$$

$$\delta_2 = \left(\frac{d}{d_{ef}} \right)^2 \left(\frac{\int_0^d S(x) dx}{d_{ef}} \right)^{\beta-1} = \left(\frac{d}{d_{ef}} \right)^2 \langle S \rangle^{\beta-1}, \quad (4.16)$$

де $\langle S \rangle$ – усереднена за товщиною зразка концентрація пасток.

При цьому для просторово однорідних зразків $\delta_1 = \delta_2 = 1$.

З використання виразів (4.4), (4.13) та (4.14), у низькотемпературному наближенні [107, 115], легко отримати основні співвідношення методу інжекційної спектроскопії для випадку негомогенних зразків

$$h^{inh}(E_F, d) \approx \frac{dn_i}{dE_F} = \delta_2 \left[\frac{(2\gamma - 3)\gamma' + \gamma''}{(2 - \gamma)(1 - \gamma) + \gamma'} + \gamma \right] (2 - \gamma) \frac{1}{kT} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{ed^2} U \approx$$

$$\approx \delta_2 (1 - \beta) \alpha \frac{1}{kT} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{ed^2} U = \delta_2 h^h(E_F, d), \quad (4.17)$$

$$E_F^{inh}(d) = kT \ln \frac{jd}{\alpha e \mu U N_{c(v)}} + kT \ln \frac{1}{\delta_1} = E_F^h(d) - kT \ln \delta_1, \quad (4.18)$$

де $h^h(E_F, d)$, $h^{inh}(E_F, d)$ та $E_F^h(d)$, $E_F^{inh}(d)$ – функції, що описують розподіл пасток за енергіями у випадку просторово однорідних та неоднорідних шарів.

Таким чином, задача врахування впливу розподілу ЛС за товщиною зразків зводиться до визначення параметрів δ_1 та δ_2 в залежності від вигляду функції $S(x)$.

4.2.2. Врахування приповерхневих станів, розташованих поблизу однієї поверхні зразка [195]

Нами проведений розрахунок ВАХ СОПЗ та корегуючих коефіцієнтів δ_1 , δ_2 для найбільш реалістичних енергетичних та просторових розподілів пасток у напівпровідникових плівках ZnTe та плівках споріднених матеріалів (CdTe, ZnS, ZnSe та ін.). Енергетичний розподіл ЛС у 33 матеріалу описувався експоненціальною або гаусовою функцією, оскільки саме такі розподіли, як правило, спостерігаються у полікристалічних та аморфних плівках напівпровідників, одержаних різними методами [39, 89, 96, 100]. Вважалося також, що матеріал є просторово неоднорідним та містить об'ємні пастки, концентрація яких є сталою за товщиною зразка, і приповерхневі

пастки з максимумом густини на одному з електродів. Розподіл ЛС за товщиною тоді може бути описаний функцією виду

$$S(x) = S_0 + S_1 \exp(-x/r_1), \quad (4.19)$$

або

$$S(x) = S_0 + S_1 \exp((x-d)/r_2), \quad (4.20)$$

де S_0 – описує вклад об'ємних;

а S_1 – приповерхневих ЛС на інжектуючому (катоді) або колектуючому (аноді) електродах відповідно;

r_1, r_2 – параметри просторового розподілу приповерхневих станів.

Відповідні розподіли наведені на рис. 4.7. Нами розглянуті випадки: коли матеріал є однорідним зі сталою концентрацією об'ємних пасток (рис. 4.7. крива 1); ЛС присутні тільки на поверхні зразка, а об'ємні пастки відсутні (криві 2, 3); і нарешті найбільш загальний випадок, коли присутні як об'ємні так і приповерхневі ЛС (криві 4, 5).

У подальшому будемо вважати, що технологія обробки обох поверхонь зразка однакова, тому сталі $r_1 = r_2 = r$ і не залежать від товщини шару напівпровідника. Такий опис просторового розподілу пасток дозволяє розглянути весь спектр фізично можливих ситуацій. Дійсно, у випадку, якщо $d \ll r$, глибокі пастки майже однорідно розподілені за товщиною матеріалу, таким чином він може вважатися однорідним (рис.4.7 крива 1). Якщо $d \gg r$, маємо ЛС, розташовані безпосередньо на поверхні напівпровідника (рис.4.1 криві 3, 5).

При розрахунках коефіцієнтів δ_1 та δ_2 функція $S(x)$ нормувалася нами на одиницю: $S(x) = S_0 + S_1 = 1$. При цьому параметри S_0 та S_1 вибиралися із наступних міркувань. Звичайно концентрація об'ємних пасток у традиційних напівпровідниках становить $N_t = 10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [39, 61, 91, 96, 99]. Якщо вважати, що в поверхневому шарі матеріалу товщиною 10 нм виникає одна пастка на $10^4 - 10^5$ атомів, отримаємо загальну концентрацію приповерхневих

станів 10^{16} - 10^{17} см^{-3} . Таким чином, відношення концентрації приповерхневих пасток до концентрації об'ємних може досягати $10^3 - 10^4$.

Моделювання проводилося для двох крайніх випадків $\alpha = 1,5$, $\beta = 0,5$ та $\alpha = 2$, $\beta = 1$, що відповідає зміні кута нахилу ВАХ СОПЗ $0,5 \leq \gamma \leq 0$. Це дозволило охопити весь спектр можливих енергетичних розподілів пасток у напівпровідниках – від моноенергетичних до однорідних. При моделюванні були використані значення параметрів глибоких станів і фізичні константи, які є характерними для ZnTe та інших напівпровідників

групи A_2B_6 (CdTe, CdS, CdSe, та ін.) [17]. Одночасно, для вибраних енергетичних та просторових розподілів пасток, за допомогою співвідношень (4.2) - (4.8) проводився розрахунок ВАХ СОПЗ. У цьому випадку енергетичний розподіл пасток задавався гаусівською функцією виду

$$h(E) = \frac{N_t}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{E - E_t}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2, \text{ де } \sigma - \text{напівширина розподілу. При моделюванні}$$

враховувалася зміна нахилу кривих струм-напруга в подвійних логарифмічних координатах і, відповідно, коефіцієнтів α та β в процесі заповнення пасток розподілених за енергією. Для цього використовувалося наступне співвідношення [115]

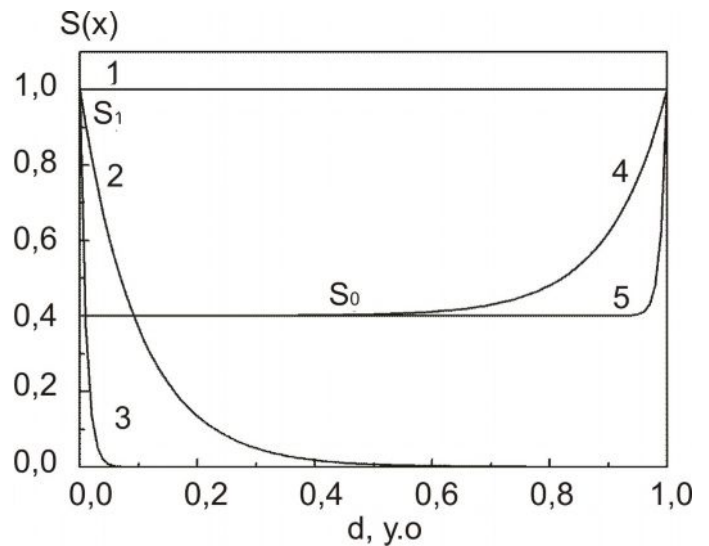


Рис. 4.7. Просторовий розподіл пасток, що враховує присутність об'ємних (S_0) та приповерхневих станів (S_1) на катоді (2, 3) або аноді (4, 5). Наведені випадки: 1 – $d/r \rightarrow 0$, – матеріал є однорідним; 2 – $d/r = 10$; 3 – $d/r = 100$ – ЛС присутні тільки на поверхні зразка: $S_0 = 0$ – об'ємні пастки відсутні; 4 – $d/r = 10$; 5 – $d/r = 100$ – ЛС присутні тільки на поверхні зразка: $S_0 = 0,4$.

$$d(\ln n_s^h(E, x))/d(-(E_F(x)/kT)) = \gamma/(1-\gamma). \quad (4.21)$$

Типові ВАХ СОПЗ, отримані для зразків з неоднорідним та однорідним розподілом пасток наведені на рис. 4.8.

Як свідчать розрахунки, неоднорідність розподілу пасток за товщиною зразка приводить до суттєвої зміни напруги повного заповнення пасток U_{TFL} і відповідно великих похибок у визначенні дійсної концентрації ЛС, оскільки $N_t \sim U_{TFL}$. Ці похибки зростають у випадку, коли максимум просторового розподілу пасток знаходиться поблизу анода. На величину стрибка струму на ВАХ СОПЗ просторовий градієнт густини ЛС впливає слабо. Відповідно, глибина залягання пасток визначається з невеликою похибкою.

Результати моделювання свідчать, що в деякому діапазоні напруг, струм через просторово неоднорідний зразок суттєво залежить від полярності напруги зміщення. Виникає ситуація, при якій у випадку симетричної структури метал-напівпровідник-метал можуть спостерігатися асиметричні ВАХ. Подібні ВАХ СОПЗ спостерігалися у цілому ряді експериментальних

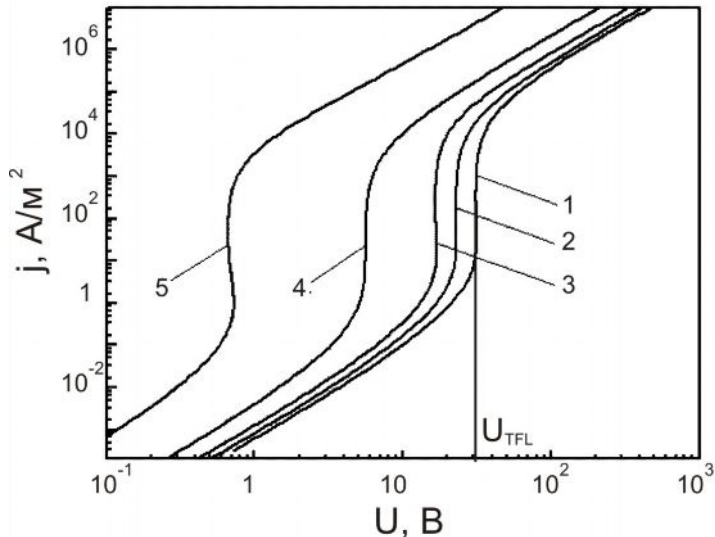


Рис. 4.8. Вольт-амперні характеристики, розраховані для однорідних та неоднорідних за товщиною плівок ZnTe: 1 – однорідний розподіл пасток; максимум концентрації поверхневих станів на катоді (2 – $d/r = 1$, 4 – $d/r = 10$); на аноді (3 – $d/r = 1$, 5 – $d/r = 10$). Наведені розрахунки для випадку $S_1/S_0 = 10^3$. Енергетичний розподіл пасток описується функцією Гауса

$$h(E) = N_t / \sigma(2\pi)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma^2}\right), \quad \text{де}$$

$$N_t = 10^{20} \text{ м}^{-3}, \quad E_t = -0,57 \text{ eВ}, \quad \sigma = 0,025 \text{ eВ},$$

$$T = 300 \text{ К}$$

досліджень [39, 89, 121], а також нами для структур Cr/ZnTe/Cr (рис. 4.4). Проведені розрахунки свідчать, що ця асиметрія може бути обумовлена просторовою неоднорідністю зразків, пов'язаною з особливостями їх механізму росту, а також різними режимами одержання струмознімальних контактів до напівпровідника і відповідно, різною концентрацією пасток на міжфазній границі.

Різний вплив приповерхневих ЛС, розташованих поблизу катода та аноду, на напругу заповнення пасток U_{TFL} і, відповідно, вигляд ВАХ СОПЗ може бути пояснений з використанням наступних міркувань. Зразок з приповерхневими пастками, в який здійснюється монополярна інжекція носіїв, може розглядатися як плоский конденсатор, що заряджається напругою зміщення. Ємність пристрою визначається просторовим розподілом пасток. Якщо пастки розташовані поблизу катода, ємність конденсатора мала, оскільки $C \sim d^{-1}$, відповідно зовнішня напруга, необхідна для заповнення цих пасток, є великою ($U_{TFL} \sim C^{-1}$). Іншими словами, заряд не інjektується у об'єм зразка, поки прикладена напруга не приведе до заповнення всіх приповерхневих пасток, і ця напруга є великою (рис. 4.8, криві 2, 4).

Якщо приповерхневі ЛС розташовані поблизу аноду, ємність конденсатора, що утворюється зарядженими пастками, навпаки, є великою, оскільки $d \rightarrow 0$. Відповідно заповнення цих пасток відбувається вже при малих напругах зміщення (рис. 4.8, криві 3, 5). Зміна стану пасток при цьому слабо впливає на електростатику структури і не запобігає інжекції носіїв у об'єм матеріалу, тому провідність структури визначається монополярною інжекцією у об'єм напівпровідника. Різниця у заповненні пасток, розташованих біля різних електродів, безпосередньо пояснює асиметрію ВАХ СОПЗ неоднорідних зразків.

Більш повну картину впливу просторової неоднорідності матеріалу на надійність визначення параметрів пасток з ВАХ дають результати розрахунку коефіцієнтів δ_1 та δ_2 , які наведені на рис.4.9 - 4.10.

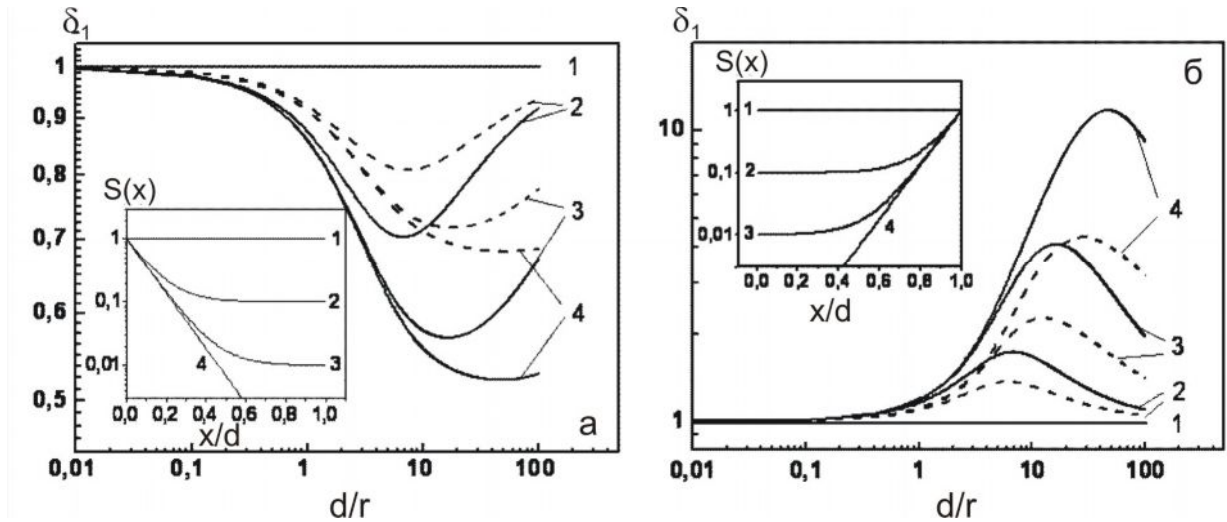


Рис. 4.9. Коефіцієнт δ_1 розрахований для різних відносних вкладів об'ємних і приповерхневих станів. Максимум концентрації приповерхневих станів на катоді (а) та аноді (б): 1 – $S_1/S_0 = 0$; 2 – $S_1/S_0 = 10$; 3 – $S_1/S_0 = 10^2$; 4 – $S_1/S_0 = 10^3$. Штрихові лінії $\alpha = 1,5$, $\beta = 0,5$; суцільні лінії $\alpha = 2$, $\beta = 1$. На вставці наведені просторові розподіли, для яких проведені розрахунки ($d/r = 10$)

Як ми бачимо, залежності δ_1 , δ_2 від d/r мають вигляд кривих з максимумом. Це пов'язано з тим, що при збільшенні відношення d/r розподіл пасток спочатку стає все більш неоднорідним за товщиною зразка, а потім знову наближається до однорідного, але вже при іншій концентрації пасток. Відповідно, корегуючи коефіцієнти δ_1 та δ_2 спочатку збільшуються, а потім зменшуються.

Коефіцієнт δ_1 дозволяє знайти похибку визначення глибини залягання ЛС ΔE у ЗЗ напівпровідникового матеріалу. Порівнявши співвідношення (4.6), (4.13) та використавши вираз (4.4) можна отримати

$$\Delta E = E_F^{inh} - E_F^h = kT \ln \delta_1. \quad (4.22)$$

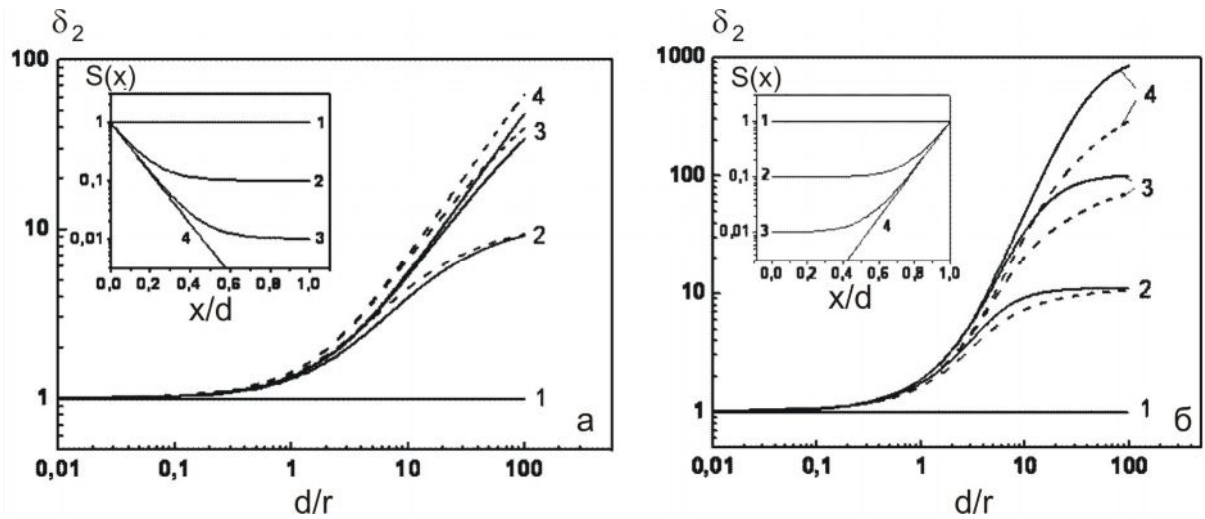


Рис. 4.10. Коефіцієнт δ_2 , розрахований для різних відносних вкладів об'ємних і приповерхневих станів. Максимум концентрації приповерхневих станів на катоді (а) та аноді (б): 1 – $S_1/S_0=0$; 2 – $S_1/S_0 = 10$; 3 – $S_1/S_0 = 10^2$; 4 – $S_1/S_0 = 10^3$. Штрихові лінії $\alpha=1,5$, $\beta=0,5$; суцільні лінії $\alpha=2$, $\beta=1$. На вставці наведені просторові розподіли, для яких проведено розрахунки ($d/r=10$)

Як видно з рис.4.9, якщо просторовий розподіл пасток не враховується, виникає систематичне зміщення енергетичного положення пасток. При кімнатній температурі і $S_1/S_0 = 10^3$ це зміщення може сягати 0,01-0,015 еВ у випадку, якщо максимум концентрації поверхневих ЛС знаходиться на катоді, та 0,04-0,06 еВ, коли цей максимум знаходиться на аноді (для порівняння $kT \sim 0,026$ еВ). Відповідно енергія залягання енергетичного рівня може бути дещо завищеною або заниженою. Похибки вимірювання E_t суттєво знижуються при зменшенні відношення S_1/S_0 та температури дослідження ВАХ. Величина зміщення енергії залягання пасток також залежить від виду їх енергетичного розподілу і збільшується у випадку “вузьких” за енергією розподілів близьких до моноенергетичних (рис.4.9). Дійсно, у цьому випадку $\gamma \rightarrow 0$ і, відповідно, $\alpha \rightarrow 2$, $\beta \rightarrow 1$.

Як випливає з співвідношень (4.7) та (4.14), у низькотемпературному наближенні коефіцієнт δ_2 є відношенням точного значення повної концентрації пасток на аноді до теоретично визначеної без урахування можливої

неоднорідності зразків, що досліджуються, $-h^{inh}(d)/h^h(d) \sim n_s^{inh}(d)/n_s^h(d) = \delta_2$. Це відношення може сягати 10^2 - 10^3 , відповідно таких же значень можуть досягати і похибки у визначенні N_t (рис. 4.10). Вплив просторової неоднорідності є більш вираженим, коли максимум концентрації приповерхневих станів знаходиться на аноді, а розподіл пасток є близьким до моноенергетичного.

4.2.3. Врахування приповерхневих станів, розташованих поблизу обох поверхонь зразка [196]

У попередньому розділі нами розглянуто випадок, коли приповерхневі ЛС розташовані лише біля однієї поверхні напівпровідникового зразка. Такий стан плівки є реальним, але може бути отриманий лише шляхом спеціальної обробки (пасивації) однієї поверхні зразка. Найбільш розповсюдженим все ж є випадок, при якому приповерхневі стани присутні біля обох поверхонь напівпровідникового матеріалу. Розподіл ЛС за товщиною тоді може бути описаний функцією виду

$$S(x) = S_0 + S_1 \exp\left(-\frac{x}{r}\right) + S_2 \exp\left(\frac{x-d}{r}\right), \quad (4.23)$$

де S_1, S_2 – приповерхневі ЛС на інжектуючому та колектуючому електродах, відповідно.

При подальших розрахунках приймалися ті ж припущення, що і раніше.

У випадку, якщо $d \ll r_1, d \ll r_2$ та $S_1 = S_2$, глибокі пастки майже однорідно розподілені за товщиною зразка, таким чином він може розглядатися як просторово однорідний. Якщо $d \gg r_1, d \gg r_2$ маємо ЛС, розташовані безпосередньо на поверхні напівпровідника. Як і раніше будемо вважати, що $r_1=r_2=r$. Розподіли пасток з різним відношенням d/r наведені на рис.4.11.

При розрахунках розглянуті основні фізично можливі випадки: коли концентрація ЛС змінюється лінійно на міжелектродній відстані (рис. 4.11. крива 1); ЛС присутні тільки біля поверхонь зразка, а об'ємні пастки відсутні (крива 4); і нарешті найбільш загальний випадок, коли присутні як об'ємні, так і приповерхневі ЛС біля обох поверхонь зразка (криві 2, 3).

При розрахунках коефіцієнтів δ_1 та δ_2 функція $S(x)$ нормувалася нами на одиницю $S(x)=S_0+S_1+S_2=1$. Знову, як і раніше розрахунки проводилися для двох крайніх випадків $\alpha = 1,5, \beta = 0,5$ та $\alpha = 2, \beta = 1$, які відповідають моноенергетичним та рівномірно розподіленим за енергією пасткам. Типові ВАХ СОПЗ зразків з неоднорідним та однорідним просторовим розподілом пасток наведені на рис. 4.12 [196].

З співвідношень (4.13), (4.14) випливає, що похибки визначення параметрів пасток в просторово неоднорідних зразках визначаються величиною, усередненої за товщиною зразка густиною ЛС. Тому нами проводився розрахунок цих величин в залежності від різних відносних вкладів об'ємних і приповерхневих станів. Відповідні залежності наведені на рис. 4.13. та 4.14.

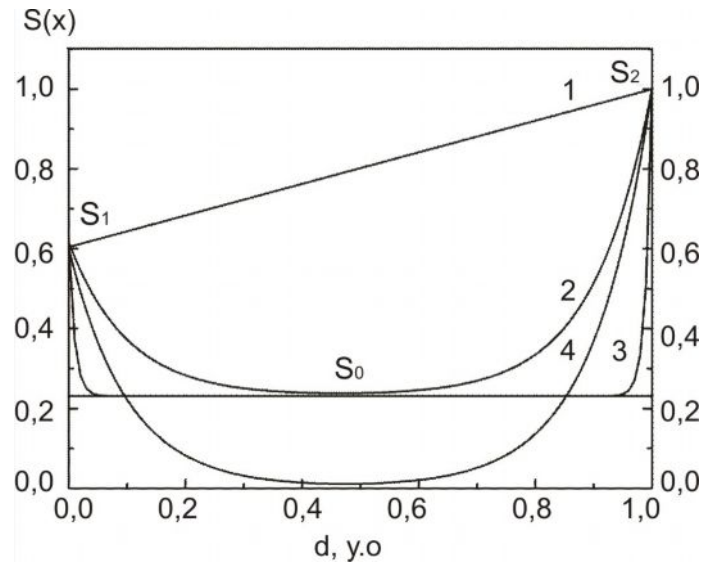


Рис. 4.11. Просторовий розподіл пасток, що враховує присутність об'ємних (S_0) та приповерхневих станів на катоді (S_1) та аноді (S_2). Наведені випадки 1- $d \ll r$; 2 - $d/r = 10, S_0 \neq 0$; 3 - $d/r=100, S_0 \neq 0$ - ЛС присутні тільки на поверхні зразка; 4 - $d/r=10, S_0=0$ - об'ємні пастки відсутні

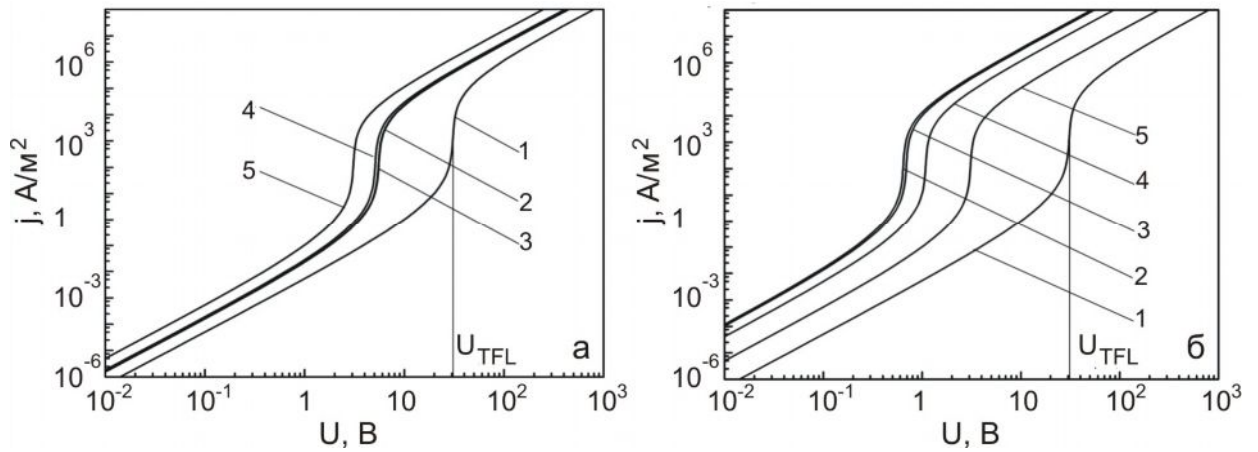


Рис. 4.12. Вольт-амперні характеристики, розраховані для однорідних (1) та неоднорідних ($d/r=10$) за товщиною плівок ZnTe: максимум концентрації приповерхневих станів на катоді (а): 2 – $S_2/S_0=0$, $S_1/S_0=10^3$; 3 – $S_2/S_0=10$, $S_1/S_0=10^3$; 4 – $S_2/S_0=10^2$, $S_1/S_0=10^3$; 5 – $S_2/S_0=10^3$, $S_1/S_0=10^3$; максимум концентрації приповерхневих станів на аноді (б) : 2 – $S_1/S_0=0$, $S_2/S_0=10^3$; 3 – $S_1/S_0=10$, $S_2/S_0=10^3$; 4 – $S_1/S_0=10^2$, $S_2/S_0=10^3$; 5 – $S_1/S_0=10^3$, $S_2/S_0=10^3$. Енергетичний розподіл пасток описується функцією Гауса з параметрами: $N_t=10^{20} \text{ м}^{-3}$, $E_t=-0,57 \text{ eV}$, $\sigma=0,025 \text{ eV}$, $T=300 \text{ K}$

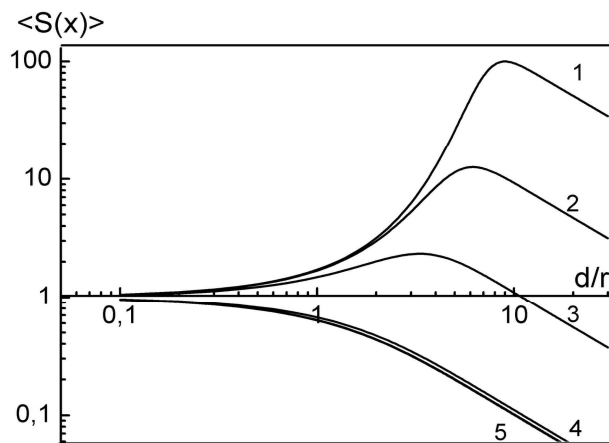


Рис. 4.13. Усереднена за товщиною зразка густина глибоких пасток, що розрахована для різних відносних вкладів приповерхневих станів на інжектуючому та колектуючому контактах. При розрахунках вважалось, що об'ємні пастки відсутні: $S_0=0$. 1 – $S_1/S_2=10^3$, 2 – $S_1/S_2=10^2$; 3 – $S_1/S_2=10$; 4 – $S_2/S_1=10$; 5 – $S_2/S_1=10^3$

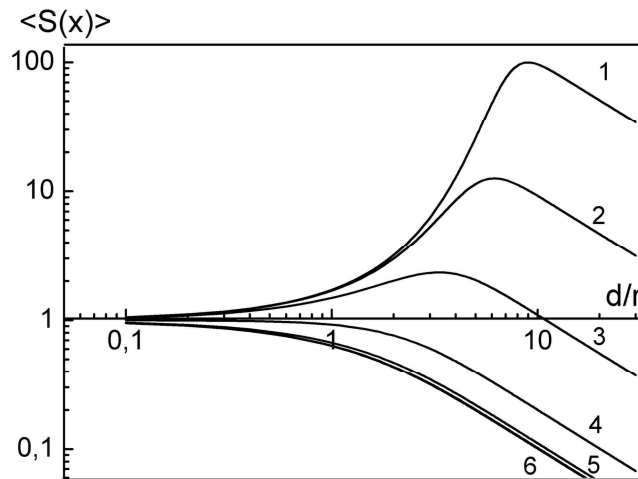


Рис. 4.14. Усереднена за товщиною зразка густина глибоких пасток, що розрахована для різних відносних вкладів об'ємних і приповерхневих станів. 1 – $S_1/S_0 = 10^3$, $S_2 = 0$ (приповерхневі стани тільки на інжектуючому електроді); 2 – $S_1/S_0 = 10^3$, $S_2/S_0 = 10$; 3 – $S_1/S_0 = 10^3$, $S_2/S_0 = 10^2$; 4 – $S_1/S_0 = 10^3$, $S_2/S_0 = 10^3$; 5 – $S_2/S_0 = 10^3$, $S_1/S_0 = 10^2$; 6 – $S_2/S_0 = 10^3$, $S_1 = 0$ (приповерхневі стани тільки на колектуючому електроді)

Все ж найбільш повну картину впливу неоднорідності матеріалу на надійність визначення параметрів пасток дають результати розрахунку коефіцієнтів δ_1 та δ_2 , що наведені на рис. 4.15, 4.16. Розрахунки зміщення положення ЛС у ЗЗ матеріалу при кімнатній температурі наведені на рис. 4.15 б.

Як свідчить аналіз отриманих результатів, присутність приповерхневих станів біля обох поверхонь зразка приводить до ефектів, подібних розглянутим раніше, коли ЛС були присутні лише поблизу однієї поверхні, але є і деякі відмінності. Так з рис 4.15 видно, що відбувається ефект своєрідної компенсації впливу приповерхневиз ЛС, розташованих поблизу аноду та катоду. У міру наближення концентрації пасток на аноді до концентрації на катоді, коефіцієнт δ_1 зменшується, відповідно зменшується похибка у визначенні енергетичного положення пасток. Для симетричної структури, де концентрації пасток на обох поверхнях однакові, ця похибка відсутня. Аналогічний ефект спостерігається і для коефіцієнта δ_2 .

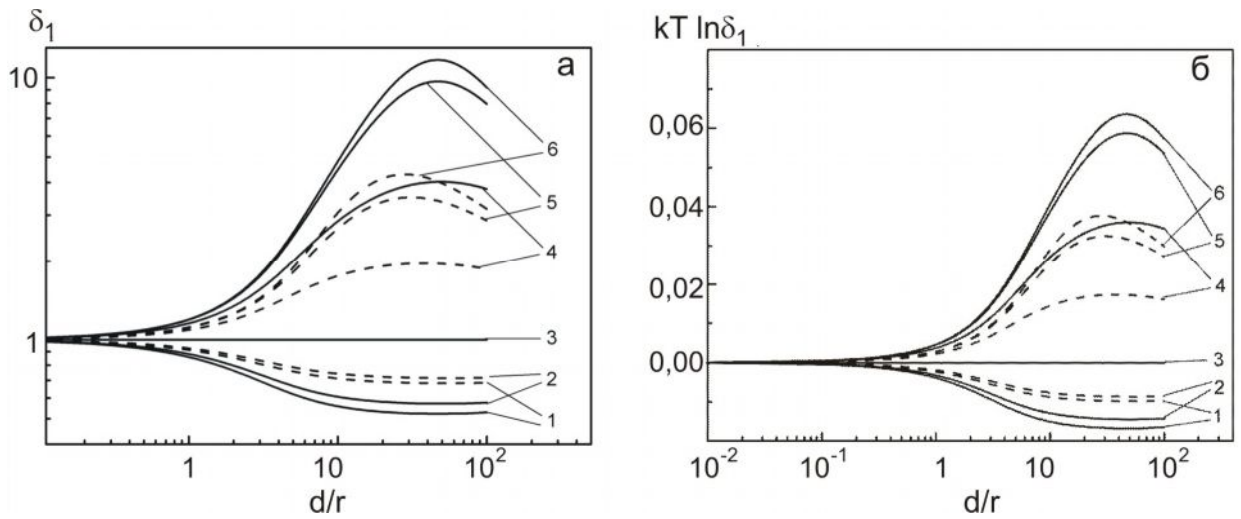


Рис. 4.15. Коефіцієнт δ_1 та $\Delta E = kTLn\delta_1$, розрахований для різних відносних вкладів об'ємних і приповерхневих станів. Максимум концентрації приповерхневих станів на катоді (а): 1– $S_2/S_0=0$, $S_1/S_0=10^3$; 2 – $S_2/S_0=10^2$, $S_1/S_0=10^3$; 3 – $S_2/S_0=10^3$; $S_1/S_0=10^3$ та аноді (б): 4 – $S_1/S_0=10^2$, $S_2/S_0=10^3$; 5 – $S_1/S_0=10$, $S_2/S_0=10^3$; 6 – $S_1/S_0=0$; $S_2/S_0=10^3$. Штрихові лінії $\alpha=1,5$; $\beta=0,5$; суцільні лінії $\alpha=2$, $\beta=1$

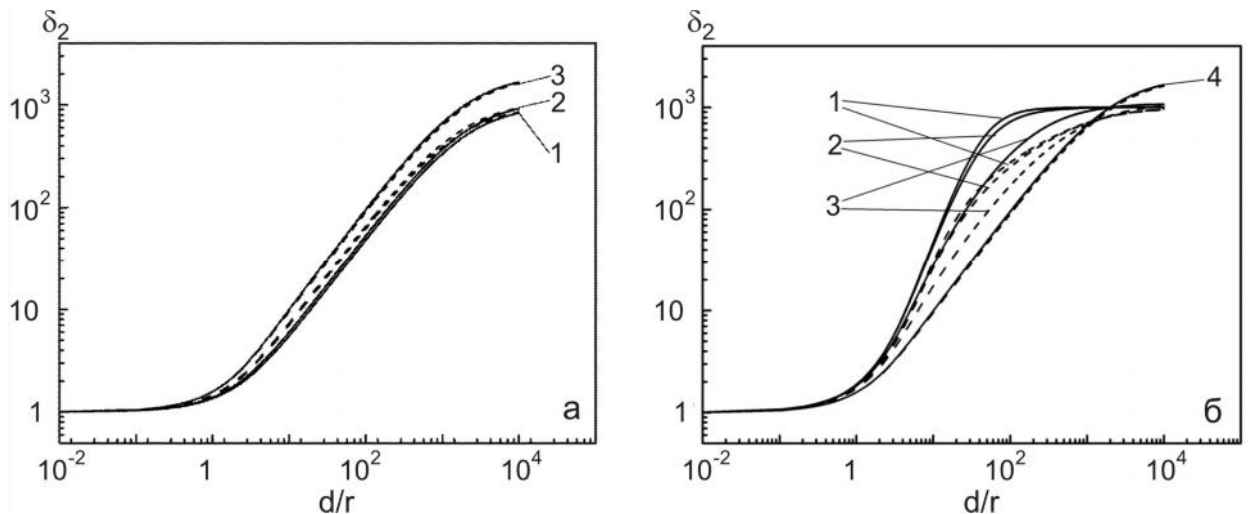


Рис. 4.16. Коефіцієнт δ_2 , розрахований для різних відносних вкладів об'ємних і приповерхневих станів. Максимум концентрації приповерхневих станів на катоді (а): 1– $S_1/S_0=0$, $S_2/S_0=10^3$; 2 – $S_1/S_0=10$, $S_2/S_0=10^3$; 3 – $S_1/S_0=10^2$, $S_2/S_0=10^3$; 4 – $S_1/S_0=10^3$, $S_2/S_0=10^3$ та аноді (б): 1 – $S_2/S_0=0$, $S_1/S_0=10^3$; 2 – $S_2/S_0=10$, $S_1/S_0=10^3$; 3 – $S_1/S_0=10^2$, $S_1/S_0=10^3$; 4 – $S_2/S_0=10^3$, $S_1/S_0=10^3$. Штрихові лінії $\alpha=1,5$; $\beta=0,5$; суцільні лінії $\alpha=2$, $\beta=1$

4.3. Визначення параметрів ЛС плівкових зразків із ВАХ СОПЗ та σ - T залежностей [169, 193]

Результати розрахунків параметрів ЛС у конденсатах ZnTe, отриманих в різних фізико-технологічних умовах, знайдені з ВАХ з використанням методу аналізу ВАХ СОПЗ, наведені у таблиці 4.1. Цими методами у плівках ZnTe виявляється ряд груп пасток з найбільш ймовірною глибиною залягання, що складає $E_{t1} = 0,21$ еВ; $E_{t2} = (0,32-0,34)$ еВ, $E_{t3} = 57$ еВ; $E_{t4} = (0,41-0,42)$ еВ; $E_{t5} = 0,89$ еВ. Точність розрахунків глибини залягання пасток не перевищувала kT , тобто 0,026 еВ при кімнатній температурі. Концентрація знайдених ЛС лежить в інтервалі $N_t = 10^{14} - 10^{15}$ см⁻³. У більшості зразків домінуючими пастками, які в основному визначали вигляд ВАХ СОПЗ, є ЛС з енергією $E_t = 0,32-0,33$ еВ.

Таблиця 4.1

Параметри ЛС у плівках ZnTe, розраховані методом аналізу ВАХ СОПЗ

Режим конденсації плівок	з ВАХ СОПЗ		з $\sigma - T$ залежності на квадратичній ділянці	
	E_t , еВ	N_t , см ⁻³ ,	E_t , еВ	N_t , см ⁻³ ,
$T_s = 623$ К, $T_e = 973$ К	-	-	0,21	$2,1 \cdot 10^{14}$
	0,34	$8,6 \cdot 10^{14}$	0,34	$7,3 \cdot 10^{14}$
$T_s = 673$ К, $T_e = 973$ К	0,33	$5,3 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s = 723$ К, $T_e = 973$ К	0,34	$2,9 \cdot 10^{14}$	0,33	$4,1 \cdot 10^{14}$
	-	-	0,57	$5,5 \cdot 10^{14}$
	-	-	0,89	$8,4 \cdot 10^{14}$
$T_s = 773$ К, $T_e = 973$ К	0,32	$5,3 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s = 823$ К, $T_e = 973$ К	0,42	$2,1 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s = 873$ К, $T_e = 973$ К	0,32	$1,5 \cdot 10^{15}$	-	-
$T_s = 623$ К, $T_e = 973$ К	0,35	$8,8 \cdot 10^{14}$ (+)	-	-
	0,37	$1,1 \cdot 10^{15}$ (-)	-	-

В останньому рядку таблиці 4.1 наведені результати розрахунку параметрів пасток у симетричному зразку Cr/ZnTe/Cr (рис.4.4). Знімання ВАХ проводилось при прямій і оберненій напрузі зміщення (плюс або мінус на верхньому контакту), прикладеній до зразка. Як видно з таблиці, отримані значення параметрів ЛС дещо відрізняються між собою. Цю відмінність, як вже вказувалося, можна пояснити просторовою неоднорідністю зразків. Необхідно відмітити, що наведені раніше розрахунки непогано корелюють з експериментальними даними. Аналіз свідчить, що концентрація пасток біля підкладки є більшою ніж на відкритій поверхні плівки. Це узгоджується з даними структурних досліджень, які свідчать про зростання розміру зерен та покращення якості плівок при збільшенні їх товщини.

Інтервал сканування спектру ЛС у плівках ZnTe визначався положенням рівноважного рівня Фермі E_{F0} , тобто його положенням при відсутності інжекції носіїв у зразок (на омічній ділянці ВАХ), та квазірівня Фермі у момент переключення багатошарових структур у низькоомний стан. Початкове положення рівня Фермі задавалося рівноважною концентрацією носіїв у матеріалі, а отже провідністю плівок ZnTe. Як показали розрахунки, практично у всіх досліджених конденсатах положення рівноважного рівня Фермі E_{F0} співпадало або було близьким до енергії найбільш глибоких ЛС, виявлених у відповідних зразках. Це обумовлено закріпленням рівня Фермі пастками внаслідок того, що концентрація вільних носіїв у плівках є близькою до повної концентрації ЛС, розташованих на межах зерен та в об'ємі кристалітів конденсатів. В результаті найбільш глибокі пасткові рівні в плівках ZnTe методом аналізу ВАХ СОПЗ не виявлялися.

Можливість виявлення у зразках мілких пасток ($E_t \leq 0,21$ еВ) обмежувалася явищем їх переключення у низькоомний стан, яке стимулювалось саме заповненням ЛС. Тому нами, методом ВАХ СОПЗ, спостерігалися лише пастки, які мали енергію залягання більшу, ніж зазначена. Однак, у досліджених зразках можливо існування пасткових рівнів з енергією залягання, як меншою ніж 0,21 еВ, так і більшою ніж 0,42 еВ, про

що свідчать дані, одержані з нахилу залежностей провідність - температура на квадратичній ділянці ВАХ.

Як свідчить аналіз $\sigma - T$ залежностей на омичній ділянці ВАХ, для високотемпературних полікристалічних конденсатів ZnTe, є характерними такі енергії активації провідності: 0,05 еВ; (0,14-0,15) еВ; (0,20-0,21) еВ; (0,33-0,34) еВ; (0,42-0,43) еВ; (0,51-0,52) еВ; (0,57-0,58) еВ; (0,69-0,70) еВ та 0,89 еВ. Як правило, на температурній залежності одного зразка спостерігалось 2-3 ділянки сталого нахилу, які відповідали різним енергіям активації провідності.

Слід зазначити, що ряд значень E_i , знайдених з $\sigma - T$ залежностей (табл. 4.2), добре корелюють зі значеннями глибини залягання пасток, які визначені у плівках ZnTe методами ВАХ СОПЗ та низькотемпературної люмінесценції.

Таблиця 4.2

Глибини залягання рівнів ЛС дефектів у 33 ZnTe, визначених з нахилу $\sigma - T$ залежностей

T_s, K	623		673	723		773	823		873	Можлива інтерпретація рівнів
ділянка	ом.	кв.	ом.	ом.	кв.	ом.	до відп.	після відп.	ом.	
енергія, еВ										
E_9					0,89					
E_8	0,70								0,69	
E_7			0,58	0,58	0,57			0,58		$V_{Te}^{2+} (Zn_i^{2+})$ [34]
E_6	0,51			0,52		0,51	0,52			$V_{Zn}^{2-} (0,50)$ [66]
E_5	0,43		0,42					0,42		$O_{Te} (0,41)$ [34]
E_4	0,33	0,34	0,33		0,33		0,34	0,34	0,33	$O_{Te} (0,36)$ [189]
E_3		0,21		0,20		0,20				$V_{Zn}^{2-} (0,21)$ [34]
E_2						0,14			0,15	$Cu_{Zn}^+ (0,15)$ [66]
E_1		0,05								$V_{Zn}^- (0,05)$ [28]

Оскільки плівки телуриду цинку спеціально не легувалися, можна зробити висновок, що всі знайдені ЛС обумовлені власними точковими дефектами, їх комплексами, неконтрольованими домішками та їх комплексами з власними дефектами. Нажаль методи, що використані для знаходження параметрів ЛС, не дозволяють визначити їх природу. Однак така інтерпретація можлива шляхом співставлення експериментальних результатів з літературними даними.

ЛС у монокристалах та плівках ZnTe методом ВАХ СОПЗ вивчалися у роботах [39, 49, 60]. Авторами [39] в монокристичних зразках за напругою повного заповнення пасток визначені їх параметри: $E_t = 0,17$ еВ та $N_t = 10^{16}$ см⁻³. З іншого боку вимірювання $\sigma - T$ залежностей на квадратичній ділянці ВАХ дозволили отримати авторам дещо інші значення цих величин – $E_t = 0,14$ еВ та $N_t = 10^{17}$ см⁻³. Виходячи з моделі присутності у матеріалі моноенергетичних пасток, автори [60] розраховували їх густину у плівках ZnTe, отриманих методом лазерного випаровування. Вона виявилася дуже високою $N_t = (4,2-8,4) \cdot 10^{17}$ см⁻³, нажалі енергію пасток в роботі не визначено. Дещо менша концентрація пасток, з використанням тієї ж моделі, знайдені у плівках ZnTe отриманих електроосадженням $N_t = 3,6 \cdot 10^{15}$ см⁻³ [49].

Як можна побачити з таблиці 4.1, виявлена нами у плівках ZnTe концентрація пасток є значно меншою ніж у конденсатах, отриманих методом лазерного випаровування, електроосадження і навіть у монокристалічному матеріалі. Це свідчить про високу структурну досконалість та стехіометричність шарів.

Дослідженню температурних залежностей провідності монокристалів та плівок ZnTe присвячена більша кількість робіт [35, 62, 65, 189] ніж дослідженню ВАХ СОПЗ. На $\sigma - T$ залежностях від монокристалів ZnTe, як свіже вирощених, так і відпалених у водневій атмосфері, автори [189] спостерігали ділянки з енергією активації 0,03 еВ; 0,14 еВ; (0,23-0,25) еВ; 0,28 еВ; 0,36 еВ та (0,41-0,45) еВ. Ці енергії непогано корелюють з отриманими нами (0,05 еВ; (0,14-0,15) еВ; (0,20-0,21) еВ; (0,33-0,34) еВ;

(0,42-0,43) eВ). Нажаль, Корбутяк з співавторами [189] ідентифікують тільки рівень 0,36 eВ, який пов'язують з дефектом O_{Te} . В нелегованих плівках ZnTe, отриманих електронно-променевим випаровуванням, з нахилу σ - T залежностей автори [35] визначили енергію активації провідності зразків, яка склала $E_1 = 0,48-0,51$ eВ, $E_2 = 0,89$ eВ, $E_3 = 0,94-0,96$ eВ, $E_4 = 0,98-1,03$ eВ. Такі ж дослідження високоомних ($R = 8,7 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^{11}$ Ом) плівок ZnTe, отриманих високочастотним катодним розпиленням [52], дали наступні результати – $E = 0,48$ eВ. Русу з співавторами [70] у плівках, отриманих методом КЗО, спостерігали рівні з енергією 0,75-1,20 eВ. У роботі [66], де досліджені нелеговані та леговані міддю вакуумні конденсати ZnTe, знайдені рівні з енергією активації 0,05; 0,12-0,15 eВ та 0,50 eВ. Перші автори не ідентифікують ці рівні, другі пов'язують з домішкою Cu_{Zn}^+ , а треті з власним дефектом V_{Zn}^{2-} . ЛС з енергією активації 0,22 eВ спостерігалися авторами [65] у нелегованих плівках ZnTe, отриманих методом термічного випаровування у вакуумі. Їх інтерпретація нажалі відсутня. σ - T залежності характерні для компенсованих зразків отримали автори [76]. Вони досліджували епітаксійні плівки ZnTe, нанесені методом MOVPE на підкладки GaAs. Енергія активації провідності цих зразків $E = 0,103$ eВ пов'язується авторами з комплексом $C_{Te} - D_{Zn}$. Як ми бачимо, в телуриді цинку спостерігається велика кількість дефектів з енергіями активації, що лежать у інтервалі 0,05-1,2 eВ, але більшість з них не ідентифіковані.

Все ж більшу частину рівнів, знайдених нами у плівках ZnTe, ідентифікувати можна, хоча і з деякою долею вирогідності. Рівень з $E_1 = 0,05$ eВ звичайно пов'язують з однозарядною V_{Zn}^- , а $E_2 = 0,15$ eВ – двозарядженою вакансією цинку V_{Zn}^{2-} [28, 191]. У більш пізніх роботах останній рівень вважають обумовленим міддю, яка є традиційною залишковою домішкою у ZnTe, а двозарядженій вакансії цинку приписують більш глибокий рівень енергій – 0,21 eВ [34]. Вважається, що енергію активації 0,36-0,40 eВ [189, 191] має звичайна у телуриді цинку домішка

заміщення – O_{Te} . Ще більш глибокий рівень 0,58 eВ автори роботи [34] пов'язують з ваканцією телуру V_{Te}^{2+} (міжвузловим цинком Zn_i^{2+}). Можлива інтерпретація знайдених у плівках ZnTe ЛС наведена у таблиці 4.2. Інші енергетичні рівні дефектів на нашу думку належать неконтрольованим домішкам та комплексам власний дефект - домішка.

Висновки до розділу 4

Проведені дослідження електрофізичних характеристик конденсатів ZnTe, їх ансамблю точкових дефектів та проаналізовано вплив приповерхневих станів і просторової неоднорідності матеріалу на точність визначення параметрів ЛС.

1. Показано, що ВАХ симетричних структур Cr/ZnTe/Cr в області інжекції носіїв у зразок при різній полярності напруги зміщення були несиметричними, що не може бути обумовлено присутністю потенціальних бар'єрів на межі метал-напівпровідник і потребує додаткового пояснення.

2. Вперше досліджено вплив просторової неоднорідності конденсатів напівпровідників за товщиною, та присутності приповерхневих станів, розташованих на одній, або обох межах розділу з металічним контактом або іншим напівпровідником на вигляд залежностей струм-напруга та точність визначення параметрів ЛС у напівпровіднику з ВАХ СОПЗ:

- в результаті аналізу встановлено, що просторова неоднорідність матеріалу може приводити до асиметрії ВАХ СОПЗ навіть у випадку дослідження симетричних структур метал-напівпровідник-метал;

- розрахунки корегуючих коефіцієнтів δ_1 та δ_2 , що враховують неоднорідність матеріалу, показали, що максимальна похибка визначення енергії пасток (E_t) методом ВАХ СОПЗ при ігноруванні цього факту не перевищує 15 %, в той же час похибка у визначенні концентрації ЛС N_t може сягати 1-3 порядки за величиною;

- запропонована методика корегування результатів визначення параметрів ЛС точкових дефектів у плівках ZnTe, що враховує їх неоднорідність.

3. Дослідження $Lg\sigma - I/T$ залежностей дозволило встановити, що вигляд $\sigma - T$ залежностей для плівок ZnTe, отриманих при $T_s = 623-773$ К був характерним для матеріалів з одним типом домішок, в той час як конденсатів, отриманих при високих температурах – для скомпенсованих матеріалів. У області температурної активації провідності на залежностях спостерігалось

2–3 лінійні ділянки, нахил яких визначався різними акцепторними домішками. Ці ділянки були використані для визначення енергій активації ЛС.

4. За допомогою методів аналізу ВАХ СОПЗ та $Lg\sigma-1/T$ залежностей у ЗЗ телуриду цинку виявлені ЛС з енергіями залягання $E_{t1}=0,05$ еВ; $E_{t2}=(0,14-0,15)$ еВ; $E_{t3}=(0,20-0,21)$ еВ; $E_{t4}=(0,33-0,34)$; $E_{t5}=(0,42-0,43)$ еВ; $E_{t6}=(0,51-0,52)$ еВ; $E_{t7}=(0,57-0,58)$ еВ; $E_{t8}=(0,51-0,52)$ еВ; $E_{t8}=(0,69-0,70)$ еВ та концентраціями $10^{12}-10^{15}$ см⁻³. За літературними даними проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, а також їх комплексам.

РОЗДІЛ 5

СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГП ZnTe/CdTe

5.1 Структурні властивості шарів ZnTe на підшарі CdTe [199, 200]

У розділі 3 та роботах [168, 169, 176] нами були дослідженні структурні характеристики тонких плівок телуриду цинку і визначені оптимальні технологічні умови отримання шарів з найкращими з точки зору використання у приладових структурах властивостями (однофазність, висока текстурованість, великі розміри кристалітів та ОКР, малий рівень мікродеформацій, низька концентрація ДП, тощо): температура випаровувача $T_e = 973$ К, температура конденсації $T_s = 523 \div 623$ К. Ці режими і були використані в подальшому при нанесенні плівок ZnTe на підшар CdTe. Для порівняння структурних та електрофізичних характеристик шарів на склі та CdTe, одночасно у таких же фізико-технологічних умовах проводилась конденсація плівок ZnTe на скло (рис. 2.2). Підшари CdTe конденсувалися в умовах близьких до термодинамічно рівноважних, коли вони мали стовпчасту структуру з великим розміром зерна [147]. Товщина отриманих плівок CdTe складала $d \sim 5-7$ мкм, конденсати ZnTe мали меншу товщину $d = 2-3$ мкм, оскільки вони, в реальних приладах, повинні добре пропускати сонячне випромінювання до поглинаючого шару з телуриду кадмію.

На рис. 5.1 а, б наведені електронномікроскопічні знімки поверхні плівок CdTe та ZnTe, осаджених при вказаних режимах конденсації безпосередньо на скло. З рисунку видно, що плівки CdTe складаються з зерен різних фракцій, як мілких (2-3 мкм), так і значно крупніших (до 10 мкм). На поверхні крупних кристалітів добре розрізняються сходинки росту (рис. 5.1 а). Середній розмір зерна плівок складає $D \sim 5$ мкм. Плівки ZnTe мають більш однорідну зеренну структуру (рис. 5.1 б). Однак їх середній розмір кристалітів є меншим ніж у плівок CdTe. Так плівки ZnTe, отримані при $T_s = 623$ К, мали середній розмір зерна $D \sim 2$ мкм, в той час як конденсати, нанесені при $T_s = 523$ К, були зовсім мілкодисперсними ($D \sim 0,3$ мкм).

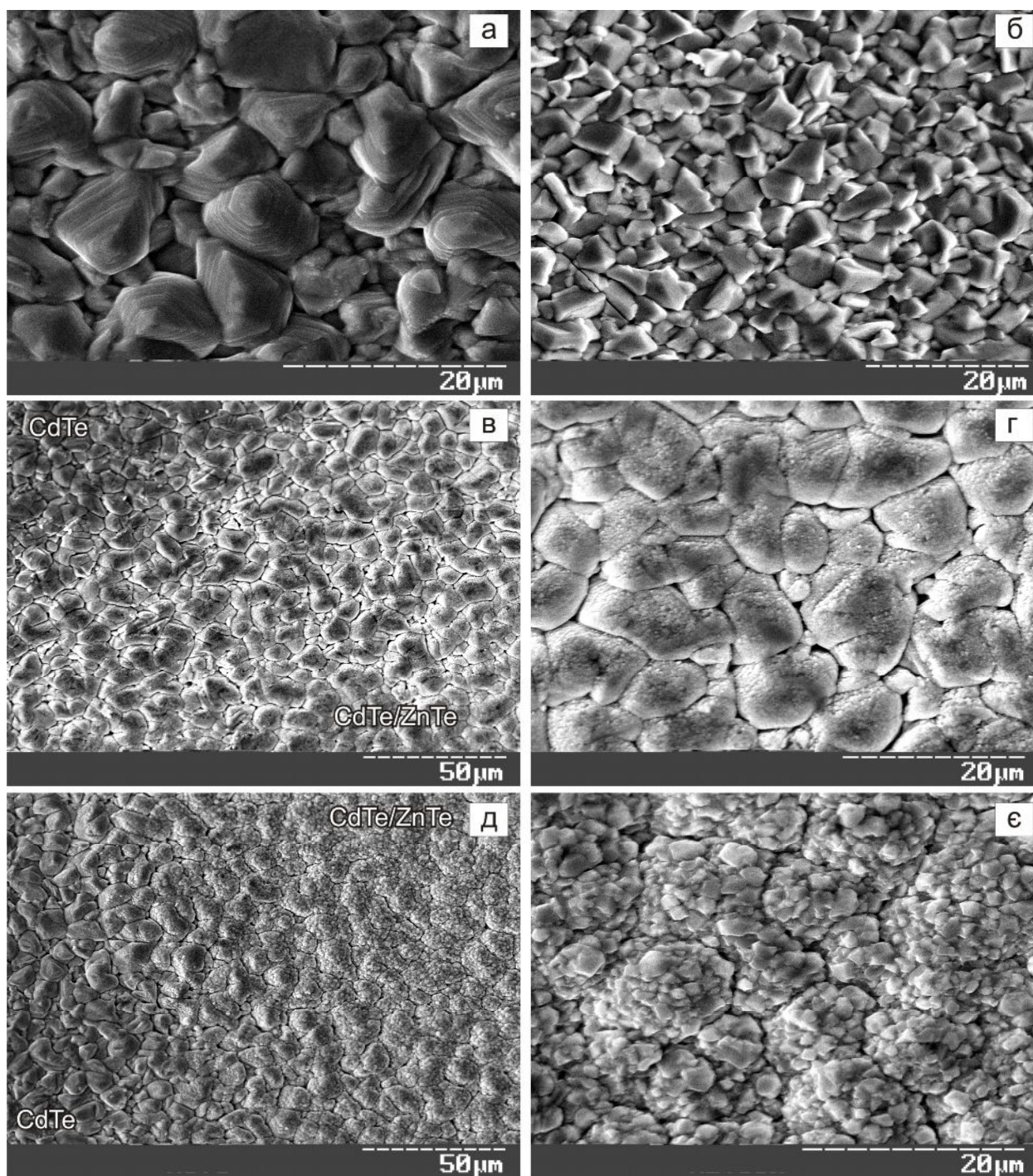


Рис. 5.1. Мікроструктура поверхні плівок CdTe (а) і ZnTe (б) на склі; перехідна область між плівкою ZnTe і CdTe (в), (д); ZnTe на підшарі CdTe (г), (є). Режими конденсації CdTe: $T_e = 923$ К, $T_s = 823$ К (а, в, д); ZnTe: $T_e = 973$ К, $T_s = 523$ К (в, г); $T_s = 623$ К (б, д, є)

На рис. 5.1 в, д показані перехідні області між плівкою CdTe та ZnTe, а на рис. 5.1 г, е мікроструктура конденсатів телуриду цинку, нанесених на підшар телуриду кадмію при двох різних температурах підкладки. Як видно з рисунків, оскільки плівки ZnTe були достатньо тонкими, вони повністю повторюють структуру поверхні підшару CdTe. На мікрофотокартках (рис. 5.1 г, е) при цьому чітко прослідковуються межі зерен телуриду кадмію. У плівках ZnTe (рис. 5.1 г), нанесених на підшар CdTe при низьких температурах ($T_s = 523$ К), збільшення розміру зерна порівняно з конденсатами, осадженими безпосередньо на скло, не спостерігається. Це свідчить про подібний механізм росту плівок ZnTe на склі та підшарі CdTe. Він детально описаний у [178]. Однак у більш високотемпературних конденсатах ($T_s = 623$ К) осадження на підшар CdTe приводило до невеликого збільшення їх розміру зерен від $D \sim 2$ мкм до $D \sim 2,5$ мкм. При цьому дещо змінювалася і форма зерен плівок ZnTe. Це свідчить про те, що при осадженні високотемпературних конденсатів можливе гетероепітаксіальне утворення зародків ZnTe на поверхні плівок CdTe.

Фрактограма ГП ZnTe/CdTe наведена на рис. 5.2. Видно товсту плівку CdTe ($d \sim 6$ мкм), покриту більш тонким шаром ZnTe ($d \sim 2$ мкм). В плівці CdTe спостерігаються крупні кристаліти, які мають стовбчату структуру, зерна в шарі ZnTe нажаль не розрізняються.

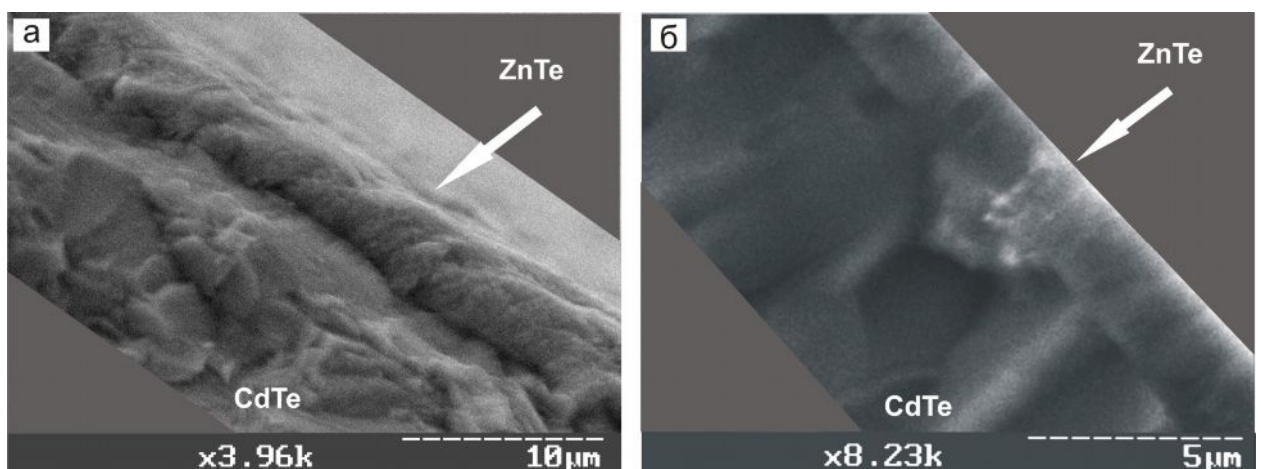


Рис. 5.2. Фрактограма ГП ZnTe/CdTe. Режими конденсації плівки ZnTe: $T_e = 973$ К, $T_s = 523$ К

Типові дифрактограми, отримані від плівок ZnTe на склі та від гетеросистеми ZnTe/CdTe наведені на рис. 5.3. Плівки на склі були однофазними зі структурою сфалериту та яскраво вираженою текстурою [111] [178]. Аналіз дифрактограм від двошарової структури показав, що тут теж фіксуються тільки відбивання від кристалографічних площин, що відповідають кубічним фазам ZnTe та CdTe. Присутність у гетеросистемах твердих розчинів рентгенографічно не виявлена, це дає можливість припустити, що отримані нами ГП є досить різкими.

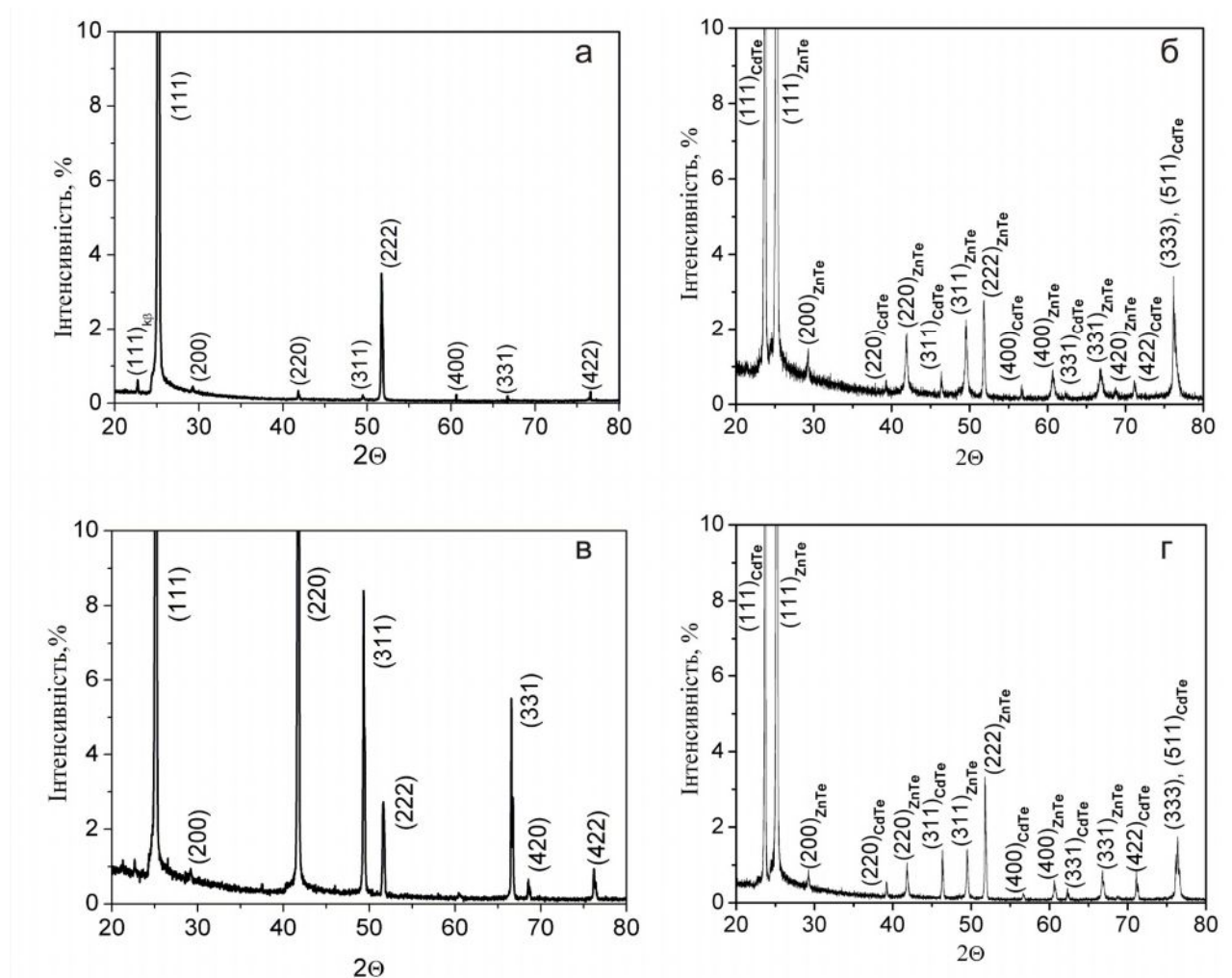


Рис. 5.3. Дифрактограми від плівок ZnTe на склі (а, в) та підшарі CdTe (б, г), отриманих при різних температурах підкладки: $T_s = 523$ К (а, б); $T_s = 623$ К (в, г)

З рис. 5.3 б, г видно, що домінуючими за інтенсивністю на дифрактограмах від гетеросистеми є піки (111) і (222) на кутах $2\Theta = 25,33^{\circ}$, $51,80^{\circ}$ для ZnTe та (111) на куті $2\Theta = 23,72^{\circ}$ для CdTe. Це свідчить про високу текстурованість як плівок CdTe, так і ZnTe. Результати розрахунку структурного фактора (f), що характеризує досконалість текстури плівок ZnTe на склі та CdTe, наведені у таблиці 5.1. Видно, що підшар CdTe практично не змінює якість текстури конденсату ZnTe, нанесеного при більш низьких температурах підкладки ($T_s = 523$ К), і збільшує її у випадку плівки, нанесеної при більш високих температурах ($T_s = 623$ К). Цей ефект також може бути пояснений гетероепітаксіальним утворенням зародків ZnTe на сильно текстурованих плівках CdTe.

Прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки шарів ZnTe та CdTe було проведено за допомогою екстраполяційного методу Нельсона-Рілі (рис. 5.4) [154-156]. Отримані результати наведені у таблиці 5.1. Зазначимо, що знайдені значення періоду ґратки матеріалів добре узгоджуються з даними ASTM (CdTe – $a = 0,64820$ нм, ZnTe – $a = 0,61026$ нм) [152]. Значення a плівок ZnTe на підшарі CdTe ($a = 0,61096$ нм) є дещо вищими ніж на склі ($a = 0,61064$ нм), що може бути обумовлено встроюванням ревіпарованих атомів підшару (перш за все кадмію) у конденсаті. Необхідно відмітити, що у випадку високотемпературних плівок ZnTe значення a , знайдені за кутами відбивань від різних кристалографічних площин при використанні методу Нельсона-Рілі, апроксимувалися не однією, а двома різними лініями (рис. 5.4). При цьому період ґратки, знайдений за відбиваннями від площин (111) та (222) у плівках на підшарі CdTe, виявився більшим ніж за іншими відбиваннями (рис. 5.4). На нашу думку це обумовлено виникненням розтягуючих напружень в шарах ZnTe, спряжених з CdTe. Це може бути ще одним свідченням гетероепітаксіального нарощування шару ZnTe на площинах (111) плівок CdTe, які внаслідок яскраво вираженої текстури конденсату, є паралельними поверхні підкладки.

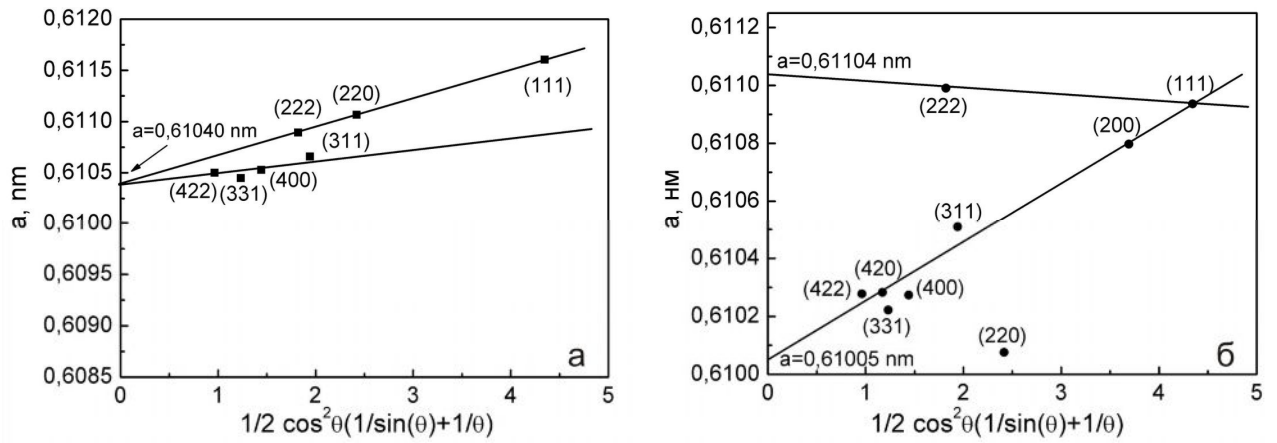


Рис. 5.4. Прецизійне визначення періоду ґратки телуриду цинку за методом Нельсона–Рілі: плівка ZnTe на склі (а) та підшарі CdTe (б), $T_s = 623$ К

Таблиця 5.1.

Структурні характеристики шару ZnTe на склі та у ГП ZnTe/CdTe

Зразок	T_s , К	d , мкм	a , нм	f
CdTe на склі	823	4,9	0,64824	
ZnTe на склі	523	0,3	0,61070 за (111)-(222)	1,85
ZnTe/CdTe		0,3	0,61064	
ZnTe на склі	623	2,1	0,61040	1,28
ZnTe/CdTe		2,5	0,61103 за (111)-(222) 0,61005	
Шихта ZnTe			0,60990	
Довідник			CdTe - 0,64820 ZnTe - 0,61026	

За фізичним уширеннями дифракційних ліній з використанням апроксимацій Гауса та Коші, а також метода потрійної згортки нами були визначені субструктурні характеристики шарів ZnTe на склі та у гетеросистемі ZnTe/CdTe. Визначалися розміри ОКР (L) та рівень мікродеформацій (ε) у плівках у напрямках [111] та [200]. Одночасно ці ж характеристики розраховувалися у підшарі CdTe. Відповідні результати наведені у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2.

Субструктурні характеристики шару ZnTe на склі та у ГП ZnTe/CdTe

Зразок	(hkl)	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$			α' %
		апроксимація за		із згортки	апроксимація за		із згортки	
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші		
шихта	(111)-(222)	28,6	36,4	37,5	2,0	2,1	1,2	1,4
	(200)-(400)	96,2	72,2	75,2	0,7	1,3	1,1	
CdTe, $T_s=823$ К								
CdTe/скло	(111)-(333)	64,1	67,2	61,5	0,5	0,1	0,2	
CdTe_ZnTe_1 $T_s=523$ К								
ZnTe/скло	(111)-(222)	58,7	57,1	58,7	0,6	0,4	0,4	2,25
	(200)-(400)	25,9	28,4	26,3	1,9	0,6	1,5	
ZnTe/CdTe	(111)-(222)	63,9	64,8	63,9	1,9	1,3	1,7	0,31
	(200)-(400)	53,9	56,9	54,0	2,5	1,8	1,9	
CdTe_ZnTe_2 $T_s=623$ К								
ZnTe/скло	(111)-(222)	62,6	60,8	62,6	0,5	0,4	0,4	0,77
	(200)-(400)	42,8	48,5	43,1	1,3	0,4	1,0	
ZnTe/CdTe	(111)-(222)	75,9	117,0	83,2	0,2	0,2	0,1	0,45
	(200)-(400)	61,6	103,6	61,8	0,6	0,02	0,2	

Як видно з таблиці, розміри ОКР та значення мікродеформацій, отримані методом потрійної згортки, у більшості випадків є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій Коші та Гауса, як це й повинно бути з теоретичних міркувань.

Як свідчать розрахунки, плівки CdTe, отримані в умовах близьких до термодинамічно рівноважних ($T_s = 823$ К), характеризуються достатньо великим розміром ОКР ($L_{III} = 61,5$ нм) та низьким рівнем мікродеформацій ($\varepsilon_{III} = 0,19 \cdot 10^{-3}$) у напрямі [111]. Оскільки плівки ZnTe були нанесені на скло при більш низьких температурах підкладки ($T_s = 523$ К), вони мають дещо менший розмір ОКР ($L_{III} = 58,7$ нм) та більш високий рівень мікродеформацій ($\varepsilon_{III} = 0,43 \cdot 10^{-3}$) ніж шари CdTe. Однак, при підвищенні температури осадження до $T_s = 623$ К розмір ОКР в них збільшується ($L_{III} = 62,62$ нм), досягаючи величини характерної для плівок CdTe.

Одночасно відбувається деяке зниження рівня мікродеформацій у конденсатах ZnTe (до $\varepsilon_{111} = 0,41 \cdot 10^{-3}$). Подібне збільшення розміру ОКР спостерігається і в напрямі [200]. Він зростає від 26,3 нм ($T_s = 523$ К) до 43,1 нм ($T_s = 623$ К), при цьому рівень мікродеформацій у цьому напрямі зменшується від $\varepsilon_{200} = 1,54 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon_{200} = 0,99 \cdot 10^{-3}$. Як показано нами раніше [177], збільшення розміру ОКР та зниження рівня мікродеформацій при підвищенні температури конденсації є характерним для сполук A_2B_6 .

При нанесенні плівок ZnTe на підшар CdTe при низьких температурах їх розмір ОКР в напрямку [111] слабо збільшується порівняно з конденсатами нанесеними на скло (від 58,71 нм до 63,92 нм). Разом з тим в шарах суттєво від $0,43 \cdot 10^{-3}$ до $1,68 \cdot 10^{-3}$ збільшується рівень мікродеформацій. Більш суттєве зростання L_{111} спостерігається у плівках отриманих при $T_s = 623$ К – від 62,62 нм до 83,19 нм. Для таких конденсатів характерним є дуже низький рівень мікродеформацій $0,09 \cdot 10^{-3}$. Однак найбільш суттєво підшар CdTe впливає на розмір ОКР в напрямі [200]. У низькотемпературних конденсатах він збільшується більше ніж у 2 рази (від 26,30 до 54,03 нм), а у високотемпературних майже у 1,5 (від 43,14 до 61,82 нм). Введення підшару CdTe приводить і до зниження рівня мікродеформацій у цьому напрямі у високотемпературних конденсатах ZnTe. Для плівок телуриду цинку є також характерним суттєве зниження концентрації ДП від 2,25% до 0,31% для плівок, отриманих при $T_s = 523$ К та від 0,77% до 0,45% для конденсатів, отриманих при $T_s = 623$ К (табл.5.2).

На нашу думку, всі особливості субструктури високотемпературних плівок ZnTe на CdTe можна пояснити їх гетероепітаксціальним наростанням, при якому зникає мілкодисперсний перехідний шар на межі матеріалів. Це приводить до збільшення середнього розміру ОКР. Ефект особливо проявляється в напрямі [200], оскільки відбувається суттєве збільшення діаметру стовпчастих зерен орієнтованих у напрямі [111].

5.2 Електричні властивості ГП ZnTe/CdTe [199]

Вимірювання темнових ВАХ ГП ZnTe/CdTe проводилось нами у діапазоні температур 295÷323 К. Як показали дослідження, прямі гілки цих кривих при низьких напругах зміщення ($U < 1,28$ В) описувалися експоненціальною залежністю, при високих напругах ($U > 2$ В) вони мали вигляд характерний для протікання струмів обмежених просторовим зарядом. Такі особливості ВАХ є характерними для ГП з високим послідовним опором, коли при підвищенні зовнішньої напруги контактні механізми струмоперенесення змінюються об'ємними. Внаслідок високого послідовного опору багат шарові структури мали невеликий коефіцієнт випрямлення, який не перевищував 20-21. Їх напруга відсічки становила 1,2-1,28 В при кімнатній температурі.

Типові ВАХ ГП ZnTe/CdTe, побудовані у напівлогарифмічному масштабі, наведені на рис. 5.5 а, в. Для прямої гілки ВАХ характерним є присутність двох ділянок з різними кутами нахилу до осі напруг. При цьому у випадку структур, де шар ZnTe був отриманий при низьких температурах ($T_s = 523$ К), цей кут не залежить від температури вимірювань (рис. 5.5 а). У випадку отримання ГП при більш високих температурах ($T_s = 623$ К), при низьких напругах зміщення ($U < 0,5$ В) кут нахилу кривих струм - напруга визначався температурою вимірювання (рис. 5.5 в).

Незалежність кута нахилу ВАХ до осі напруг є характерною для нетеплових механізмів струмоперенесення через ГП, в той час як зміна цього кута – для термоактиваційних. У випадку протікання дифузійних, емісійних, або рекомбінаційних струмів, які залежать від температури вимірювання, пряма гілка ВАХ ГП при $eU \geq 3kT$ описується виразами (2.31)-(2.32). Величина діодного фактора A у цих співвідношеннях визначається механізмом проходження струму через структуру.

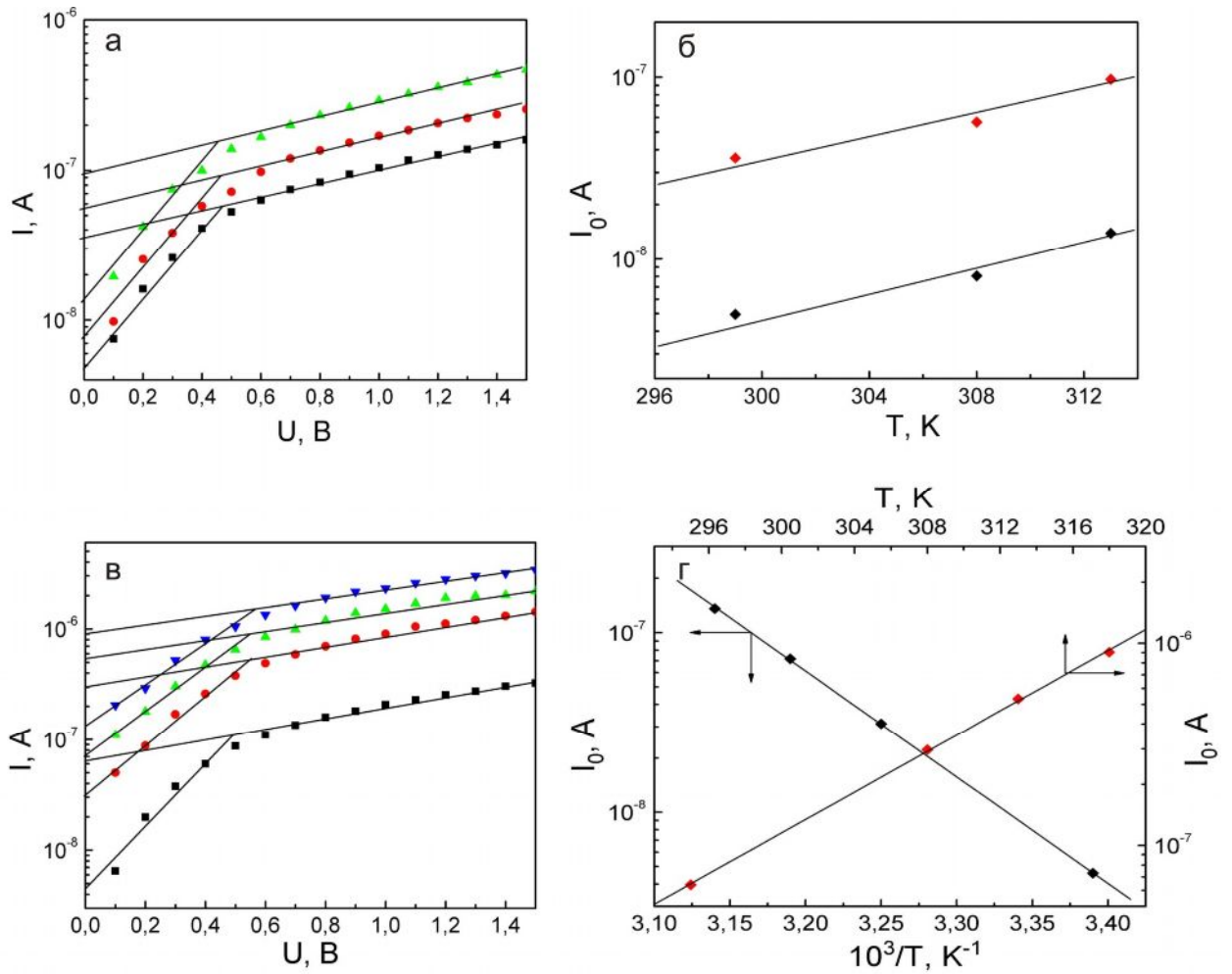


Рис. 5.5. Прямі гілки ВАХ ГП ZnTe/CdTe, зняті при різних температурах вимірювання (а, в): ■ – $T = 300$ К; ● – $T = 308$ К; ▲ – $T = 313$ К; ▼ – $T = 318$ К та температурні залежності струму насичення I_0 (б, г): ◆ – $U < 0,5$ В; ◆ – $U > 0,5$ В. Шар ZnTe отриманий при: $T_s = 523$ К (а, б); $T_s = 623$ К (в, г)

У випадку нетеплових механізмів струмоперенесення через ГП пряма гілка ВАХ описується виразами (2.29) – (2.30).

Відомо [14, 40, 41], що механізм проходження струму через ГП визначається якістю межі розділу напівпровідникових матеріалів. При збільшенні кількості поверхневих дефектів на цій межі відбувається зміна механізму перенесення носіїв через перехід. При цьому погіршуються випрямляючі та інші характеристики напівпровідникових приладів. Погіршення якості межі розділу матеріалів, як правило, веде до заміни дифузійного механізму зарядоперенесення на рекомбінаційно - генераційний

або тунельний. Таким чином, ідентифікація механізму перенесення заряду через багат шарову структуру дозволяє говорити про якість межі розподілу ГП переходу.

Для визначення механізму струмоперенесення через ГП для кожної ділянки ВАХ будувалися залежності струму насичення від температури. З використанням співвідношень (2.29) - (2.32) з цих залежностей знаходилися такі параметри переходу як I_0 , A , U_{k0} , α , β .

Аналіз ВАХ та температурної залежності струму насичення I_0 свідчить, що в ГП отриманих при низьких температурах підкладки ($T_s = 523$ К) реалізується тільки тунельний механізм струмоперенесення. Це дозволяє зробити висновок про дуже дефектну межу розділу напівпровідників. Це заключення співпадає з даними структурних досліджень, згідно з якими гетероепітаксiального нарощування ZnTe на CdTe при низьких температурах підкладки не відбувається, а на границі матеріалів існує перехідний мілкодисперсійний шар.

В структурах, нанесених при підвищених температурах конденсації ($T_s = 623$ К) при напругах зміщення $U < 0,5$ В в ГП реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму. Такий механізм зарядоперенесення є традиційним для ГП з великою невідповідністю ($\Delta a > 4\%$) параметрів ґратки контактуючих матеріалів [40, 41]. Розрахунки показали, що висота потенційного бар'єра при цьому становить $q U_{k0} = 1,2-1,3$ еВ, коефіцієнт ідеальності дорівнює $A = 2,23-2,53$, а $I_0 = 4,59 \cdot 10^{-9}-1,36 \cdot 10^{-7}$ А. При $U > 0,5$ В емісійно-рекомбінаційний механізм змінюється тунельним, з параметрами $\alpha = 0,45 \text{ В}^{-1}$, $\beta = 0,15 \text{ К}^{-1}$.

Зміна механізму струмоперенесення в ГП, отриманих при підвищених температурах підкладки, свідчить про деяке покращення стану межі розділу напівпровідників. Це скоріше за все пов'язано з гетероепітаксiальним нарощуванням ZnTe на CdTe при таких температурах. Однак механізми струмоперенесення, що спостерігалися, все ж свідчать про високу дефектність межі розділу сполук. Це підтверджується проведеними нами

розрахунками концентрації поверхневих станів на межі ГП ZnTe/CdTe.

Відстань x між найближчими поверхневими дефектами, які виникають в результаті невідповідності параметрів кристалічних ґраток матеріалів, та мінімальна концентрація поверхневих станів ГП N_s для кубічних ґраток у площині (111) можуть бути розраховані з виразів [14]

$$x = \frac{a_1 \cdot a_2}{\sqrt{2}(a_1 - a_2)}, \quad N_x = \frac{4(a_1^2 - a_2^2)}{a_1^2 \cdot a_2^2}, \quad (5.1)$$

де a_1, a_2 – періоди ґратки ZnTe та CdTe.

При розрахунках нами враховано, що плівки сполук мають яскраво виражену текстуру [111] і тому спряження матеріалів відбувається у площині (111). Взявши експериментальні значення a халькогенідів (табл. 5.1) знайдемо: $x = 7,53$ нм, $N_s = 1,19 \cdot 10^{14}$ см⁻². Відомо, що для ГП CdS/CdTe ці величини складають $x = 4,04$ нм та $N_s = 2,29 \cdot 10^{14}$ см⁻² відповідно. Таким чином ГП ZnTe/CdTe має кращу відповідність параметрів ґраток сполук ніж структура CdS/CdTe, для якої отримані високі значення ККД перетворення сонячної енергії. Створення прошарку твердого розчину в ГП ZnTe/CdTe може суттєво підвищити якість межі розділу напівпровідників і, відповідно, покращити характеристики цієї гетеросистеми.

5.3. Побудова зонної діаграми гетеропереходу

Механізм струмоперенесення через ГП ZnTe/CdTe можна уточнити, побудувавши його енергетичну діаграму. Основні сталі матеріалів, необхідні для подальших розрахунків, наведені у таблиці 5.3. В першому наближенні будемо вважати, що межа розділу матеріалів є близькою до ідеальної, а механізм струмоперенесення через ГП описується моделлю Андерсона.

Таблиця 5.3

Деякі характеристики телуридів кадмію та цинку та ГП на їх основі

	CdTe	ZnTe	ГП
Ширина ЗЗ, E_g еВ	1,46	2,26	
Спорідненість з електроном, χ еВ	4,28	3,56	
Діелектрична стала, ε	10,6	9,7	
Положення рівня Фермі, E_F еВ	0,60	0,15	
Робота виходу електрона, φ еВ	4,88	5,67	
ΔE_c , еВ			0,72
ΔE_v , еВ			0,08
V_D			0,79
V_{CdTe}			0,78
V_{ZnTe}			0,01

Розриви зон провідності ΔE_c та валентної ΔE_v матеріалів ГП можна визначити використавши відомі співвідношення [14, 40, 41]

$$\Delta E_c = \chi_{ZnTe} - \chi_{CdTe}, \quad \Delta E_v = E_{gZnTe} - E_{gCdTe} - \Delta E_c. \quad (5.2)$$

Сумарний контактний потенціал, обумовлений різницею в роботах виходу матеріалів, дорівнює

$$V_D = V_{CdTe} + V_{ZnTe} = \varphi_{CdTe} - \varphi_{ZnTe}. \quad (5.3)$$

Співвідношення між V_{CdTe} та V_{ZnTe} визначається виразом

$$\frac{V_{CdTe}}{V_{ZnTe}} = \frac{N_{DCdTe} \varepsilon_{CdTe}}{N_{AZnTe} \varepsilon_{ZnTe}}, \quad (5.4)$$

де N_{DCdTe} , N_{AZnTe} – концентрації донорів і акцепторів в матеріалах ГП.

Відповідні розрахункові значення величин ΔE_c , ΔE_v , V_D наведено у таблиці 5.3. З використанням цих значень побудована зонна діаграма ідеального ГП ZnTe/CdTe, яка наведена на рис.5.6.

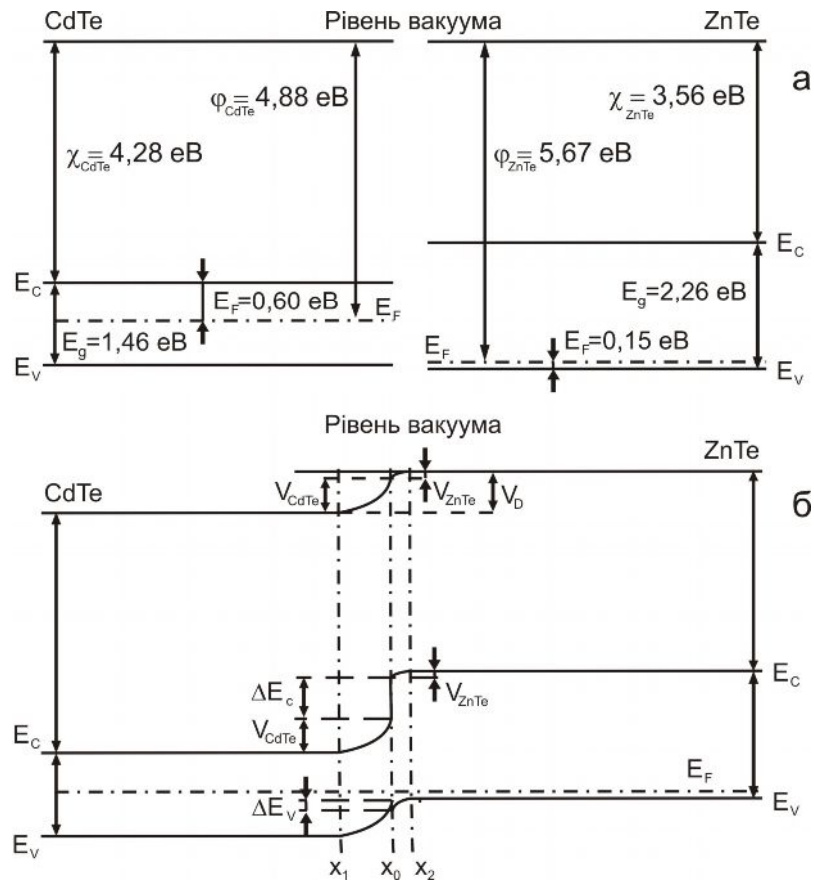


Рис.5.6. Енергетична зонна модель ГП ZnTe-CdTe з межею розділу близькою до ідеальної

Інший граничний випадок спостерігається, якщо межа розділу напівпровідників містить велику кількість приповерхневих станів. У цьому випадку рівень Фермі фіксований на поверхні у визначеному місці (як правило посередині) ЗЗ незалежно від його положення у товщі напівпровідника. Таким чином поверхня напівпровідника стає подібною вільній металічній поверхні, а ГП може бути представлений як послідовно з'єднанні бар'єри типу Шотки між товщею першого (другого) напівпровідника і його поверхнею та металоподібного контакту, який містить диполь між двома поверхнями матеріалів. Основною відмінністю цієї моделі

від моделі Андерсона є розривність вакуумного рівня.

Величина цього розриву визначається енергією диполя χ_D , яка дорівнює різниці поверхневих робіт виходу сполук

$$\chi_D = \varphi_{SCdTe} - \varphi_{SZnTe} = \left(\chi_{CdTe} + \frac{1}{2} E_{gCdTe} \right) - \left(\chi_{ZnTe} + \frac{1}{2} E_{gZnTe} \right) = 0,32 \text{ eV} \quad (5.5)$$

Різниця між об'ємною і поверхневою роботами виходу кожного напівпровідника створює бар'єр Шоттки V_{CdTe} та V_{ZnTe} . Оскільки диполь компенсує різницю робіт виходу, то відсутнім є обмін електронами між кристалічними поверхнями кожного з контактуючих матеріалів, і не відбувається вирівнювання енергій електронів на контакті, як це має місце у *p-n*-гомопереході.

Відповідна зонна діаграма ГП ZnTe-CdTe у випадку високої дефектності межі розділу матеріалів наведена на рис. 5.7.

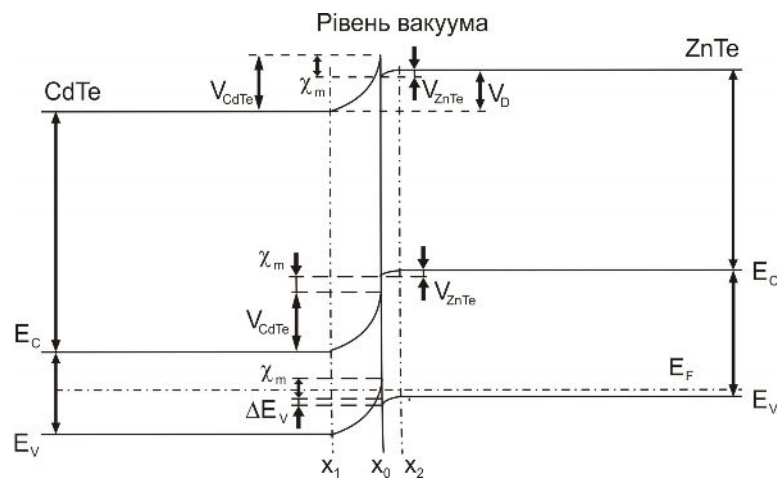


Рис.5.7. Енергетична зонна модель ГП ZnTe-CdTe з урахуванням приповерхневих станів на межі розділу.

Дві наведені енергетичні моделі ГП є граничними випадками, справедливими тоді, коли приповерхневі стани або повністю відсутні, або мають дуже високу концентрацію. Реально реалізується проміжний випадок, оскільки стан границі розділу ГП, отриманого при високих температурах підкладки, визначається дифузійними процесами під час отримання

структури.

Висновки до розділу 5

При оптимальних фізико-технологічних умовах ($T_e = 973$ К, $T_s = 523 \div 623$ К для ZnTe та $T_e = 923$ К, $T_s = 823$ К для CdTe) отримані ГП ZnTe/CdTe і досліджені структурні особливості матеріалів у багат шаровій системі та механізми струмоперенесення через структуру.

1. Встановлено, що у випадку нанесення плівок ZnTe на підшар CdTe при низьких температурах підкладки $T_s = 573$ К вплив цього підшару на структурні та субструктурні особливості плівок ZnTe є неістотним;

2. При підвищенні температури конденсації до $T_s = 623$ К у плівках ZnTe на CdTe дещо збільшується розмір зерен (від 2,1 до 2,5 мкм) та ОКР (від 62,6 нм до 83,2 нм), зменшується рівень мікродеформацій (від $0,41 \cdot 10^{-3}$ до $0,09 \cdot 10^{-3}$), покращується досконалість текстури (від 1,28 до 1,87), збільшується період ґратки в площині (111) (від 0,61040 нм до 0,61103 нм). Це свідчить про часткове гетероепітаксіальне нарощування шару ZnTe на підшарі CdTe.

3. Дослідження темнових ВАХ ГП при різних температурах показали, що при підвищенні температури нанесення плівок ZnTe тунельний механізм струмоперенесення змінюється на емісійно-рекомбінаційний, який є характерним для систем з більш досконалою межею розділу матеріалів. Визначені основні характеристики механізмів струмоперенесення: $qU_{k0} = 1,2-1,3$ еВ, $A = 2,23-2,53$, $I_0 = 4,59 \cdot 10^{-9}-1,36 \cdot 10^{-7}$ А (емісійно-рекомбінаційний механізм); $\alpha = 0,45$ В⁻¹, $\beta = 0,15$ К⁻¹ (тунельний механізм).

4. За результатами досліджень побудовані зонні енергетичні діаграми ГП ZnTe/CdTe для двох крайніх випадків: з межею розділу близької до ідеальної та з урахуванням високої концентрації приповерхневих станів.

ВИСНОВКИ

1. У результаті комплексного дослідження структурних і субструктурних характеристик плівок ZnTe, нанесених методом КЗО, а також їх стехіометрії отримані такі результати:

- виявлено дві області температур конденсації, де механізм утворення плівок різний. При низьких T_s вони складаються з кристалітів, розміщених один над одним, при температурах конденсації більших за $1/3$ температури плавлення ZnTe, утворюються конденсати зі стовпчастою структурою зерен та аксіальною текстурою росту [111], перпендикулярною до їх поверхні. При цьому середній розмір зерен у площині плівок при збільшенні температури підкладки зростає від $D = 0,1$ мкм ($T_s < 573$ К) до 3-8 мкм ($T_s = 873$ К) при $d \approx 10$ мкм;

- встановлена залежність розмірів ОКР та рівня мікрореформацій від температури осадження. Показано, що рівень мікрореформацій при збільшенні T_s монотонно зменшується від $\varepsilon \approx 1,30 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \approx 0,64 \cdot 10^{-3}$. Знайдений інтервал температур ($T_s = 573-653$ К), в якому розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному площинам (111), є максимальним ($L \approx 70$ нм);

- показано, що механізми збільшення розмірів ОКР та зменшення рівня мікрореформацій у конденсатах мають активаційний характер з енергіями $\Delta E_1 = 0,02$ еВ та $\Delta E_2 = 0,11$ еВ. Концентрація ДП α' у плівках ZnTe монотонно зменшується при зростанні температури підкладки від 0,67% до 0,04%.

У результаті досліджень визначені фізико-технологічні умови конденсації однофазних високотекстурованих, структурно досконалих (з низьким рівнем мікрореформацій та вмістом дислокацій і ДП) полікристалічних плівок ZnTe ($T_e = 973$ К, $T_s = 523-773$ К), придатних для приладового використання.

2. Оптичні дослідження дозволили встановити, що поблизу краю смуги поглинання конденсати мають високий коефіцієнт пропускання, який складає 60-80%. Отримані спектральні залежності коефіцієнтів заломлення і

екстинкції плівок халькогенідів та розраховані значення $n_{\infty} = 2,43-2,60$, $k_{\infty} = 0,012-0,016$. Фотолюмінесцентні дослідження дозволили виявити в конденсатах тільки традиційні залишкові домішки – Li, Ag, Cu, O. Наявність ліній фотолюмінесценції вільних та зв'язаних екситонів свідчить про високу структурну досконалість об'єму зерен кристалітів.

3. Вперше досліджено вплив просторової неоднорідності конденсатів ZnTe чи споріднених матеріалів за товщиною та присутності приповерхневих станів, розташованих на одній або обох межах поділу з металічним контактом або іншим напівпровідником на точність визначення параметрів ЛС у плівках методом аналізу їх ВАХ СОПЗ. У результаті аналізу встановлено:

- просторова неоднорідність матеріалу призводить до асиметрії ВАХ СОПЗ навіть у випадку дослідження симетричних структур метал-напівпровідник-метал, а також до суттєвих похибок у визначенні параметрів ЛС;
- максимальна похибка визначення енергії пасток E_t методом ВАХ СОПЗ при ігноруванні цього факту не перевищує 15 %, у той самий час похибка у визначенні концентрації ЛС N_t може сягати 1-3 порядки за величиною. Це може призвести до неправильної інтерпретації експериментальних даних, отриманих зазначеним методом. Розраховані коригувальні коефіцієнти δ_1 та δ_2 , які дозволяють враховувати просторову неоднорідність матеріалу.

4. За допомогою методів аналізу ВАХ СОПЗ з урахуванням коригувальних коефіцієнтів δ_1 та δ_2 та $\lg \sigma - 1/T$ залежностей у 33 телуриду цинку виявлені ЛС з енергіями залягання: $E_{t1} = 0,05$ еВ; $E_{t2} = (0,14-0,15)$ еВ; $E_{t3} = (0,20-0,21)$ еВ; $E_{t4} = (0,32-0,34)$; $E_{t5} = (0,42-0,43)$ еВ; $E_{t6} = (0,51-0,52)$ еВ; $E_{t7} = (0,57-0,58)$ еВ; $E_{t8} = (0,69-0,70)$ еВ та концентраціями $10^{13}-10^{15}$ см⁻³. Проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам.

5. В оптимальних фізико-технологічних умовах отримані гетеросистеми ZnTe/CdTe. Встановлено, що:

- у разі нанесення плівок ZnTe на підшар CdTe при низьких температурах підкладки ($T_s < 523$ К) вплив цього підшара на структурні та субструктурні

особливості плівок ZnTe неістотний;

- при підвищенні температури конденсації до 623 К у плівках ZnTe на CdTe збільшуються розмір зерен та ОКР, покращується досконалість текстури, збільшується період ґратки у площині (111) та зменшується рівень мікродеформацій;

- при збільшенні T_s плівок ZnTe тунельний механізм струмоперенесення через гетеросистему $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ змінюється на емісійно-рекомбінаційний, який є характерним для ГП з більш досконалою межею поділу матеріалів;

- визначені основні параметри, що характеризують механізми струмоперенесення через гетероструктуру: $eU_{k0} = 1,2\text{-}1,3$ еВ, $A = 2,23\text{-}2,53$, а $I_0 = 4,59 \cdot 10^{-9}\text{-}1,36 \cdot 10^{-7}$ А (емісійно-рекомбінаційний механізм); $\alpha = 0,45$ В⁻¹, $\beta = 0,15$ К⁻¹ (тунельний механізм).

ПРИМІТКИ

На завершення автор висловлює глибоку подяку науковому керівнику, кандидату фізико-математичних наук, докторанту кафедри прикладної фізики СумДУ Опанасюку А.С. за постійну увагу і керівництво під час написання дисертації, д-ру хім. наук, зав. кафедри неорганічної хімії Чернівецького національного університету ім. Ю.Федьковича, професору Фочуку П.М. за синтезування шихти ZnTe та цінні зауваження при написанні літературного огляду, д-ру техн. наук, професору кафедри фізичної електроніки Перекрестову В.І за проведення ряду електронномікроскопічних досліджень, співробітнику ІФ НАН України, д-ру фіз.-мат. наук, професору Гнатенку Ю.П. за допомогу та консультації при дослідженні люмінесцентних властивостей тонких плівок, канд. фіз.-мат. наук, доценту кафедри інформатики Тиркусовій Н.В. за допомогу в обробці ВАХ СОПЗ, старшому науковому співробітнику Інституту прикладної фізики НАН України, канд. фіз.-мат. наук Данильченку С.М. за консультації при обробці даних рентгеноструктурних досліджень.

Також хочу висловити подяку колективу лабораторії “Нерівноважних процесів в матеріалах електронної техніки” за підтримку та участь в обговоренні результатів дисертаційної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Poortmans J. Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Application / J. Poortmans, V. Arkhipov – Leuven, Belgium: John Wiley&Sons, Ltd. IMEC, 2006. – 471 p.
2. II-VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures / P. Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta [et al.] // Materials Sci. Engin. B. – 2005. – V.116. – P. 282-291.
3. Викулин И.М. Инжекционные фотоприемники / И.М. Викулин, Ш.Д. Курмашев, В.И. Стафеев // ФТП. – 2008. – Т. 42, В.1. – С. 113-126.
4. Development of electrodeposited ZnTe layers as window materials in ZnTe/CdTe/CdHgTe multi-layer solar cells / A.B. Islam, N.B. Chaure, J. Wellings [et al.] // Mater. Characteriz. – 2008. – P. 1-4.
5. Electrodeposited thin film ZnTe semiconductors for photovoltaic applications / A.S. Arico, D. Silvestro, P.L. Antonucci [et al.] // Adv. Perform. Mater. – 1997. – V. 4. – P. 115–125.
6. Nitrogen doping of ZnTe and its influence on CdTe/ZnTe interfaces / B. Spath, J. Fritsche, A. Klein [et al.] // Appl.Phys. Let. – 2007. – V. 90, № 6. – P. 62112-62116.
7. Rioux D. ZnTe – a potential interlayers to form low-resistance back contacts in CdS/CdTe solar cells / D. Rioux, D. Niles, H. Hochst // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73, № 12. – P. 8381-8385.
8. Bhargava R.N. Properties of wide-bandgap II-VI Semiconductor / Bhargava R.N. – London: INSPEC, 1997. – 320 p.
9. Георгобиани А.Н. Физика соединений A_2B_6 / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкмана. – Москва: Наука, 1986. – 320 с.
10. Mackowski S. CdTe/ZnTe quantum dots: growth and optical properties / S. Mackowski // Thin Solid Films. – 2002. – V.412. – P. 96-106.
11. Panchekha P.A. Structure and technology problems of A_2B_6 semiconductor films/P.A. Panchekha//Functional materials.–2000.–V.7, №2.–P.1-5.

-
12. Панчева П.А. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия конденсированных из ионно-молекулярного потока / П.А. Панчева, О.Г Алавердова., В.И. Гнидаш // УФЖ. – 2000. – Т.45, №1. – С.75-80.
 13. Lopez-Otero A. Hot wall epitaxy. Invited Review / A. Lopez-Otero // Thin Solid Films. – 1978. – V.49. – P. 3-57.
 14. Калинин И.П., Алесковский В.Б. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П. Калинин, В.Б. Алесковский. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. – 311 с.
 15. Kasap S. The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / Kasap S., Capper P. – Berlin: Springer, 2007. – 1406 p.
 16. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник / [Под ред. Новоселова А.В.]. – Москва: Наука, 1979. – 339 с.
 17. Берченко Н.Н. Полупроводниковые твердые растворы и их применение: Справочные таблицы / Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Г. – Москва: Воениздат, 1982. – 208 с.
 18. P-T-X phase equilibrium studies in Zn-Te for crystal growth by the Markov method / T. Feltgen, J.H. Greenberg, A.N. Guskov [et al.] // Int. J.Inorg. Mat. – 2001. – V.3. – P.1241-1244.
 19. Bose D. N. High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties / D. N. Bose, S. Bhunia // Bulletin of Materials Science. – 2005. – V. 28, № 7. – P. 647 – 650.
 20. Growth and optical property characterizations of ZnTe:(Al,N) layers using two co-doping techniques / A. Ichiba , J. Ueno, K. Ogura [et al.] // Phys. Stat. Sol. (c). – 2006. – V. 3, №. 4. – P. 789 – 792.
 21. Growth of low-resistivity n-type ZnTe by metalorganic vapor phase epitaxy / H. Ogawa, G. Irfan, H. Nakayama [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1994. – V. 33. – P. L980 – L982.
 22. Morehead F.F. Photo *n-p* junctions in ZnTe / F.F. Morehead, B.L. Crowder // IBM J. Res Develop. – 1968. – V.11. – P. 458 – 464.
 23. Thomas D.G. The high temperature conductivity of ZnTe in zinc vapor /

D.G. Thomas, E.A. Sadowski // J. Phys. Chem. Solids. – 1963. – V. 1, 37. – P. 247 – 253.

24. Reynolds R.A. Self-diffusion of zinc and tellurium in zinc telluride/ R.A. Reynolds, D.A. Srevenson // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – V.30. – P. 139 - 147.

25. Smith F.T. The high temperature study of native defects in ZnTe / F.T. Smith // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V.32. – P. 2201 - 2209.

26. Said M. Excited Acceptor States in II-VI and III –V semiconductors / M. Said, M.A. Kanehisa // Phys. Stat. Sol. (b). – 1990. – V.157. – P. 311 - 321.

27. Bhargava R.N. The role impurities in refined ZnSe and other II-VI semiconductors / R.N. Bhargava // J. Cryst. Growth. – 1982. – V.59. – P. 15-26.

28. The nature of the predominant acceptors in high quality zinc telluride / P.J. Dean, H. Venghaus, J.C. Pfister [et al.] // J. Lumin. – 1978. – V.16. – P. 363 – 394.

29. Effect of dry etching processes on optical properties of ZnTe surface layers in ultraviolet region / S. Wu, Z.Q. Ren, W.Z. Shen [et al.] // Appl. Surface Sci. – 2005. – V.249. – P. 216 - 221.

30. Karazhanov S.Zh. Ab initio studies of band parameters of A^3B^5 and A^2B^6 zinc-blende semiconductors/ S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon // ФТП. – 2005. – Т.39, В.2. – С.177-188.

31. Spontaneous and stimulated emission in ZnCdTe-ZnTe quantum wells grown by LP-MOCVD / C.X. Shan, X.W. Fan, J.Y. Zhang, [et al.] // Thin Solid Films. – 2001. – V.401. – P.225-228.

32. Annealing effects of high-quality ZnTe substrate / K. Yoshino, M. Yoneta, K. Onmori, [et al.] // J. Electron. Mat. – 2004. – V.33, №6. – P. 579-582.

33. Оптические свойства монокристаллов ZnTe, легированных кобальтом / Ю.Ф. Ваксман, Ю.А. Ницук, В.В. Павлов [и др.] // ФТП. – 2007. – Т.41, В.6. – С. 679-682.

34. Садофьев Ю.Г. Спектры глубоких уровней в слоях $ZnTe:Cr^{2+}$, полученных эпитаксией из молекулярных пучков / Ю.Г. Садофьев, М.В. Коршков // ФТП. – 2002. – Т.36, В.5. – С. 525-527.

35. Hossain M.S. Temperature effect on the electrical properties of undoped and vanadium-doped ZnTe thin films / M. S. Hossain, R. Islam, K. A. Khan // *Renewable Energy*. – 2008. – V. 33, № 4. – P. 642 – 647.

36. Гринев Б.В. Сцинтиляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Семиноженко В.П. – Київ: Наукова думка, 2007. – 446 с.

37. Pautrat J.L. II-VI Semiconductor microstructures: from physics to optoelectronics / J.L. Pautrat // *Journal de Physique III*. – 1994. – V.4. – P.2413-2425.

38. A study on photoluminescence of interface layer of ZnTe/CdTe heterostructure / Y.H. Kim, I.J. Kim, S.D. Lee [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – V.214/215. – P.225-228.

39. Ламперт М. Инжекционные токи в твердых телах/ М. Ламперт, П. Марк; пер. с англ. – Москва: Мир, 1973. – 222 с.

40. Шарма Б.Л. Полупроводниковые гетеропереходы / Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. – Москва: Советское радио, 1979. - 232 с.

41. Симашкевич А.В. Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений A_2B_6 / А.В. Симашкевич – Кишинев: Штиинца, 1980. – 156 с.

42. Studies of sputtered ZnTe films as interlayer for the CdTe thin film solar cell / B. Spath, J. Fritsche, F. Sauberlich [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.480-481. – P. 204-207.

43. Development of rf sputtered, Cu-doped ZnTe for use as a contact interface layer to *p*-CdTe / T.A. Gessert, A.R. Mason, R.C. Reed [et al.] // *J. Electr. Mat.* – 1995. – V. 24. – P. 1443–1449.

44. Study of polycrystalline ZnTe (ZnTe:Cu) thin films for photovoltaic cells / W. Wang, G. Xia, J. Zhen [et al.] // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2007. – V. 18. – P. 427–431.

45. Nowshad A. Effect of ZnTe and CdZnTe alloys at the back contact of 1- μ m thick CdTe thin film solar cells / A. Nowshad, A. Yamada, M. Konagai // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 41. – P. 2834-2841.

46. Properties of semiconductor scintillator ZnSe(Te, O) and integrated scintielectronic radiation detectors based thereon / V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy, L.P. Galchinetskii [et al.] // Nucl. Sci. Symp. Conf. – 2001. – V.1. – P. 170-173.

47. Preparation and properties of an integrated system «photosensitive heterostructure-semiconductor scintillator» on the basis of compounds A_2B_6 / Focsha A.I., Gashin P.A., Ryzhikov V.D. [et al.] // Internat. J. Inorgan. Mat. – 2001. – V.3. – P. 1223-1225.

48. Mahalingam T. Microstructural characterization of electrosynthesized ZnTe thin films / T. Mahalingam, V. S. John, G. Ravi // Cryst. Res. Technol. – 2002. – V. 37, № 4. – P. 329–339.

49. Annealing studies of electrodeposited zinc telluride thin films / T. Mahalingam, V.S. John, S. Rajendran [et al.] // Surf. and Coat. Techn. – 2002. – V. 155. – P. 245–249.

50. Rakhshani A. E. Thin films of ZnTe electrodeposited on stainless steel/ A.E. Rakhshani, B. Pradeep // Appl. Phys. A. – 2004. – V. 79. – P. 2021–2025.

51. Murali K.R. Characteristics of pulse plated ZnTe films / K.R.Murali, P.R. Rajkumar// J. Mater. Sci: Mater. Electron. – 2006. – V. 17, № 5. – P. 393–396.

52. Bellakhder H. Study of ZnTe thin films deposited by r.f. sputtering / H.Bellakhder, A. Outzourhit, E.L. Ameziane // Thin Solid Films. – 2001. – V. 382. – P. 30–33.

53. Optical, structural and transport properties of reactively sputtered ZnTe:N / J. Drayton, C. Taylor, A. Gupta [et al.] // Proc. NCPV Prog. Rev. Mtg. – 2001. – P. 243–244.

54. Murali K.R. Characteristics of brush plated ZnTe thin films / K.R.Murali, M. Ziaudeen, N. Jayaprakash // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41. – P. 1887–1892.

55. Formation of ZnTe compounds by using the electrochemical ion exchange reaction in molten chloride / K. Kuroda , T. Kobayashi, T. Sakamoto [et al.] // Thin Solid Films. – 2005. – V. 478. – P. 223–227.

56. Structural and surface analysis of thin-film ZnTe formed with pulsed-laser deposition / A. Erlacher, A. Lukaszew, H. Jaeger [et al.] // *Surface Science*. – 2006. – V. 600. – P. 3762–3765.

57. Chemical inhomogeneity in zinc telluride thin films prepared by thermal evaporation / E. E. Khawaja, M. A. Al-Daous, S. M. A. Durrani [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 485. – P. 16–21.

58. Mazumdar N. Photoconductivity of ZnTe thin films at elevated temperatures / N. Mazumdar, R. Sarma, B. K. Sarma // *Bull. Mat. Sci.* – 2006. – V.29, № 1. – P. 11–14.

59. Sarma R. Some spectral response characteristics of ZnTe thin films / R. Sarma, N. Mazumdar, H. L. Das // *Bull. Mat. Sci.* – 2006. – V. 29, № 1. – P. 15–16.

60. Structural and electrical properties of evaporated ZnTe thin films / A.A. Ibrahim, N.Z. El-Sayed, M.A. Kaid [et al.] // *Vacuum*. – 2004. – V. 75. – P. 189–194.

61. Ibrahim A.A. DC electrical conduction of zinc telluride thin films / A.A. Ibrahim // *Vacuum*. – 2006. – V. 81. – P. 527–530.

62. Amutha R. Influence of substrate temperature on microcrystalline structure and optical properties of ZnTe thin films / R. Amutha, A. Subbarayan, R. Sathyamoorthy // *Cryst. Res. Technol.* – 2006. – V. 41, № 12. – P. 1174–1179.

63. Conduction studies on ZnTe thin films / R. Amutha, A. Subbarayan, R. Sathyamoorthy [et al.] // *J. New Mat. Electrochem. Systems*. – 2007. – V. 10. – P. 27-31.

64. Barati A. Deposition and characterization of highly p-type antimony doped ZnTe thin films / A. Barati, A. Klein, W. Jaegermann // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517, № 7. – P. 2149–2152.

65. The structural phase transition and mechanism of abnormal temperature dependence of conductivity in ZnTe:Cu polycrystalline thin films / J. Zhang, L. Feng, W. Cai [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 414. – P. 113–118.

66. The structural, optical, and electrical properties of vacuum evaporated Cu-doped ZnTe polycrystalline thin films / L. Feng, D. Mao, J. Tang [et al.] //

Journal of Electronic Materials. – 1996. – V. 25. – P. 1422–1427.

67. Ali Z. Fabrication of II-IV semiconductors thin films and a study of structural, optical and electrical properties: diss. doctor of philosophy in physics / Zulfiqar Ali. – Islamabad, 2005. – 105 p.

68. Formation of ZnTe by stacked elemental layer method / K.C. Bhahada, B. Tripathi, N.K. Acharya [et al.] // Applied Surface Science. – 2008. – V. 255. – P. 2143–2148.

69. On the electronic transport and optical properties of ZnTe thin films / G.I. Rusu, P. Prepelita, N. Apetroaei [et al.] // J. Opt. Electr. Adv. Mat. – 2005. – V. 7, №. 2. – P. 829–835.

70. On the structural and optical characteristics of zinc telluride thin films / G. I. Rusu, P. Prepelita, R.S. Rusu [et al.] // J. Opt. Electr. Adv. Mat. – 2006. – V. 8, №. 3. – P. 922–926.

71. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \sim 0,04$) films by hot-wall method and its evaluation / J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2004. – V. 269. – P. 419–424.

72. MnTe and ZnTe grown on sapphire by molecular beam epitaxy / E. Przewdziecka, E. Dynowska, W. Paszkowicz [et al.] // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516, № 15. – P. 4813–4818.

73. Optical properties of ZnTe films prepared by molecular beam epitaxy / D. Franta, I. Ohlidal, P. Klapetek [et al.] // Thin Solid Films. – 2004. – V. 468. – P. 193–202.

74. Electrical transport characterizations of nitrogen doped ZnSe and ZnTe films / Y. Fan, J. Han, L. He [et al.] // J. Electr. Mat. – 1994. – V. 23, № 3. – P. 245–249.

75. Morphology and crystallinity of homoepitaxial (100) ZnTe: interplay between ad-atom stoichiometry and defects nucleation during MOVPE / N. Lovergine, M. Traversa, P. Prete [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 275. – P. e1189–e1195.

76. Effect of precursors stoichiometry on morphology, crystallinity and

electrical properties of ZnTe epilayers grown on (100) GaAs by MOVPE / P. Paiano, P. Prete, N. Lovergine [et al.] // Cryst. Res. Technol. – 2005. – V. 40, № 10. – P. 1011-1017.

77. Microstructural and morphological properties of homoepitaxial (001) ZnTe layers investigated by x-ray diffuse scattering / T. Di Luccio, G. Scalia, L. Tapfer [et al.] // J. Appl. Phys.–2005.–V.97, №8.–P. 083540–083540-8.

78. Low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy growth of ZnTe / Y. Kume, Q. Guo, T. Tanaka [et al.] // J. Cryst. Growth.–2007.–V.298. – P. 441-444.

79. Wang W. Growth of high quality CdTe and ZnTe on Si substrates using organometallic vapor phase epitaxy / Wen-Sheng Wang, Ishwara Bhat // J. Electr. Mat. – 1995. – V. 24, № 5. – P. 451–455.

80. Atomic layer epitaxy of ZnTe by isothermal closed space sublimation / E. M. Larramendi, E. Puron, L. C. Hernandez [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2001. – V. 223. – P. 447–449.

81. Strain in the HWE-grown ZnTe/(100) GaAs hetero-interface / B. J.Kim, J. F. Wang, Y. Ishikawa [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 235. – P. 201–206.

82. High quality ZnTe heteroepitaxy layers using low-temperature buffer layers / J. Chang, K. Godo, J. Song [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2003. – V. 251. – P. 596–601.

83. ZnTe/Si heterostructures grown by isothermal closed space sublimation / O. de Melo, A. Climent-Font, J. M. Martinez Duart [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 1559–1562.

84. Чижиков Д.М. Теллур и теллуриды / Д.М. Чижиков, В.П. Счастливым. – Москва: Наука, 1966. – 280 с.

85. Salem A.M. Thickness dependence of optical parameters for ZnTe thin films deposited by electron beam gun evaporation technigie / A.M. Salem, T.M. Dahy, Y.A. El-Gendy // Phys. B. – 2008. – V.403. – P. 3027–3033.

86. Growth of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ($x \sim 0,04$) films by hot-wall method and its evalution / J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi [et al.] // J.Cryst. Growth. – 2004. – V.269. – P.419-424.

87. Rusu G. G. Structural, electronic transport and optical properties of Zn-doped CdTe thin films / G. G. Rusu // *J. Opt. Electr. Adv. Mat.* – 2006. – V. 8, № 3. – P. 931–935.

88. Space-charge-limited current in a film / A. Grinberg, S. Luryi, M. Pinto [et al.] // *IEEE Trans. on Electr. Devices.* – 1989. – V. 36, № 6. – P. 1162 – 1170.

89. Као К. Перенос электронов в твердых телах. Т. 1 / К. Као, В. Хуанг. – Москва: Мир, 1984. – 352 с.

90. Zoul A. Space-charge-limited currents in high resistivity CdTe crystals / A. Zoul, E. Klier // *Czech. J. Phys.* – 1977. – V. 27, № 7. – P. 789 – 796.

91. Basol B. M. Observation of electron traps in electrochemically deposited CdTe films / B. M. Basol, O. M. Stafsudd // *Solid State Electronics.* – 1981. – V. 24. – P. 121 – 125.

92. Павелец А. М. Исследование уровней прилипания в поликристаллических слоях ZnS / А. М. Павелец, Г. А. Пащенко, Е.А. Сальков // *УФЖ.* – 1982. – Т. 27, № 11. – С. 761 – 765.

93. Физические явления и их закономерности в тонких аморфных пленках фосфида галлия, возбужденных светом или пучками быстрых электронов / Д.А. Аронов, Х.И. Исаев, В.М. Русинов [и др.] // *ФТП.* – 1994. – Т.28, В.2. – С.177-197.

94. Физические явления и их закономерности в тонких аморфных пленках фосфида галлия, возбужденных светом или пучками быстрых электронов / Д. А. Аронов, Х. И. Исаев, В. М. Рубинов [и др.] // *ФТП.* – 1994. – Т. 28, № 2. – С. 177 – 197.

95. Тагиев О. Б. Исследование влияния сильного электрического поля на электропроводность монокристалла $\text{MnGaInS}_4\text{:Eu}$ / О. Б. Тагиев, Т. Ш. Гашимова, И. М. Аскеров // *ФТП.* – 1998. – Т. 32, № 6. – С. 701 – 702.

96. Attia A. A. Space-charge-limited currents in evaporated GaS thin films / A. A. Attia // *Egypt. J. Sol.* – 2001. – V. 24, № 2. – P. 235 – 244.

97. Тагиев Б.Г. Особенности токопрохождения в монокристаллах PbGa_2Se_4 / Б. Г. Тагиев, Н. Н. Мусаева, Р. Б. Джаббаров // *ФТП.* – 2002. – Т. 36,

№ 3. – С. 292 – 294.

98. Тагиров Б.Г. Анализ механизмов переноса заряда в монокристаллах $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$: Eu^{3+} , определяющих форму вольт-амперных характеристик / Б.Г. Тагиров, У.Ф. Касумов, Н.Н. Мусаева [и др.] // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 3. – С. 403 – 408.

99. Kalita P. Space-charge-limited conduction in CdSe thin films / P. Kalita, B. Sarma, H. Das // Bull. Mat. Sci. – 2003. – V. 26, № 6. – P. 613 – 617.

100. Injection currents in lamellar crystals of gallium telluride / R.S. Madatov, T. B. Tagiyev, I. A. Gabulov [et al.] // Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr. – 2003. – V. 6, № 3. – P. 278-281.

101. Lampert M. A. Simplified theory of space – charge - limited currents in an insulator with traps / M. A. Lampert // Phys.Rev. – 1956. – V. 103.– P. 1648–1656.

102. Rose A. Space - charge - limited currents in solids / A. Rose // Phys. Rev. – 1955. – № 97.– P. 1538–1544.

103. Mark P. Space - charge - limited currents in organic crystals / P. Mark, W. Helfrich // J. Appl. Phys.–1962.– V. 33.–P. 205–215.

104. Sworakovski J. Trap distribution and space-charge-limited current in organic crystals anthracene / J. Sworakovski, K. Pigon // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – V. 30, №3. – P. 419-496.

105. Nespurek A. Space – charge - limited current insulators with the Gaussian distribution of traps / A. Nespurek, P. Semejtek // Czech. J. Phys. – 1972. – V. B22. - P. 160-175.

106. Bonham J.S. SCLC teory for a gaussian trap distribution / J.S. Bonham // Aust. J. Chem. – 1973. – V. 26. – P. 927-939.

107. Метод інжекційної спектроскопії для вивчення глибоких центрів у плівках телуриду кадмія / В.О. Любчак, А.С. Опанасюк, Н.В. Тиркусова [та ін.] // УФЖ. – 1999. – Т.44, №6. – С. 741-747.

108. Опанасюк А.С. Деякі особливості реконструкції розподілів глибоких станів методом інжекційної спектроскопії / А.С. Опанасюк, І.Ю.

Проценко, Н.В. Тиркусова // Журнал фізичних досліджень. – 2000. – Т.4, №2.
- С.208-215.

109. Pfister J.C. Note of interpretation of space-charge-limited currents with traps / J.C. Pfister // Phys. Stat. Sol. – 1974. – V.24, №1. – P.K15-K17.

110. Analysis of SCLC curves by a new direct method / C. Manfredotti, C. De Blasi, S. Galassini [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a).–1976.– V. 36, №2.– P. 569–577.

111. Nespurek S. A differential method of analysis of steady-state space-charge-limited currents: an extension / S. Nespurek, J. Sworakowski // Phys. Stat. Sol. (a). – 1978. – V. 49. – P. 149 – 152.

112. Nespurek S. Use of space-charge-limited current measurement to determine of properties of energetic distributions of bulk traps / S. Nespurek, J. Sworakowski // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51, №4. – P. 2098 – 2102.

113. Shauer F. A new approach to the analysis of steady-state space charge limited currents using their activation energies an application to α -As₂Si₃ / F. Shauer, O. Zmeskal, S. Nespurek // Phys. Stat. Sol. (a). –1983. – V. 75, №2. – P. 531-534.

114. Zmeskal O. The bulk trap spectroscopy of solids by temperature-modulated space-charge-limited current (TMSCLC) in the steady state / O. Zmeskal, F. Schauer, S. Nespurek // J.Phys.C: Solid State Phys. – 1985. – V. 18. – P. 1873-1884.

115. Nespurek S. Spectroscopy of local states in molecular materials using space-charge-limited currents / S. Nespurek, J. Sworakowski // Radiat. Phys. Chem.- 1990.-V.36, №1. - P.3-12.

116. Опанасюк А.С. Инжекционная спектроскопия глубоких ловушечных центров в полупроводниковых тонких пленках / А.С. Опанасюк, А.П. Чекалов // Вісник Сумського державного університету. – 1994. – №1 – С. 29-34.

117. Самосогласованный дифференциальный метод инжекционной спектроскопии глубоких ловушек в полуизолирующих материалах / А.С.

Опанасюк, Н.В. Тыркусова, В.И. Харченко [та ін.] // Вісник Сумського державного університету. – 1997. – №1(7). – С.131-138.

118. Опанасюк А.С. Високотемпературний метод інжекційної спектроскопії глибоких пасток / А.С. Опанасюк, Н.В. Тыркусова // Вісник Сумського державного університету, Серія: Фізика, математика, механіка. – 2000. – №17. – С.28-37.

119. Александров Л.Н. Переходные области эпитаксиальных полупроводниковых пленок / Александров Л.Н.–Новосибирск: Наука, 1978.– 272 с.

120. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков / Орешкин П.Т. – Москва: Высшая школа, 1977. – 448 с.

121. de Boer R. W. I. Influence of surface traps on space-charge limited current / R. W. I de Boer, A. F. Morpurgo // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 073207-1 – 0733207-4.

122. Hwang W. A unified approach to the theory of current injection in solids with traps uniformly and non-uniformly distributed in space and energy and size effects in anthracene films / W. Hwang, K.C. Kao // Solid. State Electron.– 1972. – V. 15. – P. 523-529.

123. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент / А. Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987.–280 с.

124. Colinge J.P. Physics of semiconductor devices / J.P. Colinge, C.A. Colinge. – Dordrech: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 436 p.

125. Fraas L.M. Basic grain boundary effects in polycrystalline heterostructure solar cells / L.M. Fraas // J.Appl.Phys. – 1978. – V.49, №2. – P.871 – 875.

126. Kuznicki Z. Fine analysis of the static current-voltage characteristics of semiconductors polycrystalline layers / Z. Kuznicki // Thin Solid Films. – 1985. – V. 127. – P. 269 – 282.

127. Bochkaryova L.V. Electrical properties of ZnTe-ZnSe heterostructures / L.V. Bochkaryova, A.V. Simashkevich // Thin Solid Films. – 1974. – V. 20, №2. –

P. 329-337.

128. Fujita S. Preparation of ZnSe-ZnTe heterojunctions by liquid-phase epitaxial growth / S. Fujita // *Jap.J.Appl.Phys.* – 1973. – V.12, №12. – P.1541-1551.

129. Formation of thin III-V compound interfacial layer at ZnTe/ZnSe heterojunction and its effect on energy band discontinuity / T. Yoshida, T. Nagatake M. Kobayashi [et al.] // *J. Electron. Mat.* – 1996. – V. 25, №2. – P. 195-199.

130. Баранюк В. Механизмы прохождения тока в гетеропереходах телурид-селенид цинка / В. Баранюк, В. Махний // *ФТП.* – 1997. – Т. 31, №9. – С. 1074-1076.

131. Guo Z. Z. Interface excitons in a type-II ZnSe/ZnTe heterojunction under hydrostatic pressure: the triangle potential well approximation / Z.Z. Guo, X.X. Liang, S.L. Ban // *Physica Scripta.* – 2006. – V. 73, №2. – P. 137-142.

132. Ota T. Light-emitting diode of ZnTe-CdS heterojunctions / T. Ota, K. Kobayashi, K. Takahashi // *Solid State Electronics.* – 1972. – V. 15, №12. – P.1387-1388.

133. Ota T. Light-emitting mechanism of ZnTe-CdS heterojunctions diodes / T. Ota, K. Kobayashi, K. Takahashi // *J. Appl.Phys.* – 1974. – V.45, №4. – P.1750-1755.

134. Pfisterer F. ZnTe-CdS thin film photovoltaic cells / F. Pfisterer, H. Schock // *J. Cryst. Growth.* – 1982. – V. 59, №1. – P.432-439.

135. Nacir Tit. Strain effects in the common-cation II–VI heterostructures: case of ZnS/ZnSe superlattices / Tit. Nacir // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – V. 36, №8. – P. 961-968.

136. Growth and optical characterization of single quantum well structure of submonolayer ZnS/ZnTe / J.S. Kim, H.M. Kim, H.L. Park [et al.] // *Solid State Communications.* – 2006. – V. 137, №3. – P. 115-119.

137. Bakr N.A. Characteristics of CdSe: In-ZnTe: As thin film heterojunctions prepared by semi-closed space technique / N.A. Bakr, F.M. Feodrov // *J.Cryst. Growth.* – 1994. – V. 142, №3. – P.298-302.

-
138. Characterization of CdSe/ZnTe heterojunctions / M.C. Phillips, E.T. Yu, Y. Rajakarunanayake [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 1991. – V.111, №1. – P.820-822.
139. n-CdSe/p-ZnTe based wide band-gap light emitters: Numerical simulation and design / M.W. Wang, M.C. Phillips, J.F. Swenberg [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73, № 9. – P. 4660-4668.
140. Gashin P.A. Radiative recombination in ZnTe-CdSe and ZnSe-CdTe heterojunction / P.A. Gashin, D.A Sherban., A.V. Simashkevich // *J. Luminescence*. – 1977. – V.15, №1. – P.109-113.
141. N-ZnSe/p-ZnTe/n-CdSe tandem solar cells / P. Gashin, A. Focsha, T. Potlog, [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1997. – V.46, №4. – P.323-331.
142. Properties of heterojunctions in the system n-CdTe-p-ZnTe / P.N. Gorlei, M.V. Demich, V.P. Makhnii [et al.] // *Inorganic Mat.* – 2000. – V. 36, №9. – P. 871-873.
143. Photoelectric properties of cadmium-zinc telluride heterojunctions / P.N. Gorlei, M.V. Demich, P.P. Horley [et al.] // *Thin Sol. Films*. – 2002. – V. 403-404. – P. 267-270.
144. Gasin P. Thin film ZnTe-CdTe polycrystalline heterojunctions with an intermediate $Zn_xCd_{1-x}Te$ layer / P. Gasin, V. Feodorov, L. Dmitroglu // *Moldavian J. Phys. Scienc.* – 2002. – №2. – P. 143-146.
145. Dwivedi D.K. Effect of annealing on the structural and electrical properties of CdTe/ZnTe heterojunction thin films / D.K. Dwivedi, Dayashankar, Maheshwar Dubey // *Chalcogenide Lett.* – 2009. – V.6, №2. – P. 71-76.
146. Бубнов Ю. З. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме/ Бубнов Ю. З., Лурье М.С., Старос Ф.Г. – Ленинград, 1975. – 183 с.
147. Косяк В.В. Структура точкових дефектів у плівках телуриду кадмію: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Косяк Володимир Володимирович. – Суми, 2009. – 170 с.
148. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения / Вейнберг Ф.– Москва: Мир, 1973.– 427 с.

-
149. ISO Recommendations on Roughness Measurements. (ISO/R 468), 1878, 1880, TC 57.
150. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / Медведев С. А. – Москва : Высшая школа, 1970. – 504 с.
151. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – Москва : Металлургия, 1988. – 574 с.
152. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
153. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва: Наука, 1976.– 326 с.
154. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
155. Warren B.E. X-ray Diffraction / Warren B.E. – New York: Dover, 1990. – 253 p.
156. Bowen D.K. X-Ray Metrology in Semiconductor Manufacturing / D.K. Bowen, K. Brian Tanner. – London: Taylor & Francis Group, 2006. – 270 p.
157. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Палатник Л.С. – К.: Вища школа, 1983. – 264 с.
158. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. – Москва: Наука, 1972. – 319 с.
159. Гладких Л.И. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент / Гладких Л.И., Малыхин С.В., Пугачев А.Т. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 304 с.
160. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий/ А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46, №10.–

C. 903 – 906.

161. Danilchenko S.N. Determination of the bone mineral crystallite size and lattice strain from diffraction line broadening / S.N. Danilchenko, O.G. Kukhareno, C. Moseke // Cryst.Res.Technol.– 2002. –V.37, №11. – P. 1234–1240.

162. Воробьев Ю.В. Методы исследования полупроводников / Воробьев Ю.В., Добровольский В.И., Стриха В.И. – К.: Вища школа, 1988.– 232 с.

163. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учебное пособие / Павлов Л.П. – Москва: Высшая школа, 1987. – 239 с.

164. Зюганов А.Н. Обобщенная методика определения объемных и контактных параметров полупроводника по вольт–амперной характеристике / А.Н. Зюганов, П.С. Смертенко, Е.П. Шульга // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. – 1979.– №29.– С. 48–54.

165. Тиркусова Н.В. Інжекційна спектроскопія глибоких пасткових центрів у плівках телуриду кадмію: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Тиркусова Надія Володимирівна. – Суми, 2002. – 189 с.

166. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Панков Ж.; пер. с англ. Ж.И. Алферова, В.С.Вавилова. – Москва: Мир, 1973. – 456 с.

167. Фотолюминесценция и многофотонное комбинационное рассеивание света в кристаллах $Zn_{1-x}Mn_xTe$, легированных Ni и Co / Ю.П. Гнатенко О.А., Шигильчев, Е. Рутковский [та ін.] // ФТТ. – 1998. – Т.40, №4. – С.616-621.

168. Структурні характеристики плівок ZnTe, отриманих методом квазізамкненого об'єму / С.М. Данильченко, Т.Г. Калініченко, М.М. Колесник [та ін.] // Вісник Сумського державного університету, Серія Фізика, математика, механіка. – 2007. – №1. – С.115–124.

169. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок з'єднань ZnTe і ZnS / С.М. Данильченко, Т.Г. Калініченко, М.М. Колесник [та ін.] // ФХТП. – 2008. – V.9, №2. – С. 343 – 349.

170. Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films / Y.Yan, M.M.Al-Jassim, K.M.Jones [et al.] // *Appl.Phys.Letter.* – 2000. – V.77, №10. – P.1461 – 1463.

171. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. – М.: Наука, 1987. – 200 с.

172. Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells / J. Luschnitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2007. – V. 515, № 15. – P. 5814 – 5818.

173. CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance / J. Luschnitz, B. Siepchen, J. Schaffner [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2009. – V.517, № 7. – P. 2125 – 2131.

174. Breese M.B.H. Materials analysis using a nuclear microprobe / M.B.H. Breese, D.N. Jamieson, P.J.C. King. – New York: John Wiley&Sons. Ins., 1996. – 428 p.

175. Study of defect levels in CdTe using thermoelectric effect spectroscopy / R.Soundararajan, K.G.Lynn, S.Awadallah [et al.] // *J.Electr.Mater.* – 2006. – V.35, №6. – P.1333 – 1340.

176. The substructural and optical characteristics of ZnTe thin films / M.M. Kolesnyk, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk [et al.] // *Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr.* – 2009. – V. 12, № 1. – P. 35 – 40.

177. Morphological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / M.M. Kolesnyk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak [et al.] // *Integrated Ferroelectrics.* – 2009. – V.103, №1. – P. 32 – 40.

178. Субструктура тонких плівок ZnTe / М.М. Колесник, С.М. Данильченко, А.С. Опанасюк [та ін.] // *Вісник Сумського державного університету, Серія Фізика, математика, механіка.* – 2008. – №2. – С.90–100.

179. Влияние кислорода на электронную зонную структуру ZnS / Н.К. Морозова, И.А. Каретников, К.В. Голуб [и др.] // *ФТП* – 2005. – Т. 39. №5. – С.513 – 520.

180. Исследование влияния кислорода на спектры

катодолюминесценции и ширину запрещенной зоны ZnS_xSe_{1-x} / Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос [и др.] // ФТП – 2006. – Т.40, №10. – С. 1185-1191.

181. Мидерос Д.А. Оптические свойства соединений A_2B_6 с изоэлектронной примесью кислорода с позиций теории непересекающихся зон (на примере системы ZnS–ZnSe): дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Д.А. Мидерос. – Москва, 2008. – 152 с.

182. Структурні та люмінесцентні властивості плівок ZnTe / Гнатенко Ю.П., Буківський П.М, Колесник М.М. [та ін.] // Матеріали IV Української наукової конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-4). – Запоріжжя, 2009. – с. 146.

183. Агемян В.Ф. Фотолюминесценция полупроводниковых кристаллов / В.Ф. Агемян // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 10. – С. 101-107.

184. Оптическая спектроскопия глубоких состояний в ZnTe / А.В. Квит, С.А. Медведев, Ю.В. Клевков [и др.] // ФТП – 1998. – Т.40, В.6. – С. 1010–1017.

185. Влияние отжига в парах и в жидком Zn на фотолюминесценцию высокочистых поликристаллов ZnTe / В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков [и др.] // ФТП – 2003. – Т.37, В.3. – С. 299 – 303.

186. Морфология, двойникование и фотолюминесценция кристаллов ZnTe, выращенных методом химического синтеза компонентов из паровой фазы / Ю.В. Клевков, В.П. Мартовицкий, В.С. Багаев [и др.] // ФТП – 2006. – Т.40, В.2. – С. 153 – 159.

187. Электрические свойства, фотопроводимость и фотолюминесценция крупнозернистого p-ZnTe / Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобоков [и др.] // ФТП – 2008. – Т.42, В.11. – С. 1291 – 1296.

188. Изменение спектра фотолюминесценции вблизи двойниковых границ в кристаллах ZnTe, полученных при быстрой кристаллизации / В.С. Багаев, Ю.В.Клевков, В.С. Кривобоков [и др.] // ФТП – 2008. – Т.50, В.5.–С. 774-780.

189. Investigation of photoluminescence and electroconductivity of ZnTe grown in hydrogen atmosphere / D.V. Korbutyak, N.D. Vakhnyak, D.I. Tsutsura [et al.] // Ukr.J.Phys. – 2007. – V. 52, №4. – P. 378 – 381.

190. Taguchi T. Growth of high-purity ZnTe single crystals by the sublimation travelling heater method / T. Taguchi, S. Fujita, Y.G. Inushi // J.Cryst.Growth. – 1978. – V.45. – P. 204 – 213.

191. Bhunia S. Photoluminescence and photoconductivity in hydrogen-passivated ZnTe / S. Bhunia, D. Pal, D.N. Bose // Semicond. Sci. Technol. – 1998.- V.13. – P.1434 – 1438.

192. Characterizations of ZnTe bulks grown by temperature gradient solution growth / W.Y. Uen, S.Y. Chou, H.Y. Shin [et al.] // Mat. Sci. Engin. – 2004. – V. B106. – P.27 – 32.

193. Kolesnyk M.M. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk // J. Mat. Sci.: Mat. in Electr. – 2008. – V.19. – P. 375-381.

194. Structural and electrophysical properties of CdTe and ZnTe thin films / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk [et al.] // Матеріали міжнародної конференції 22-nd Nordic Semiconductor Meeting NSM-22. – Stockholm, Sweden, 2007. – P.103.

195. Колесник М.М. Вплив просторової негомогенності зразків на точність визначення параметрів локалізованих станів методом струмів обмежених просторовим зарядом / М.М. Колесник, А.С. Опанасюк // Вісник Львівського університету, Серія фізична. – 2008. – Т.41. – С.143-150.

196. Determination of parameters of the localized states in spatial inhomogeneous semiconductor materials / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk [et al.] // Photoelectronics. – 2007. – V.16. – P. 8-13.

197. Райкерус П. А. Дифференциальный метод расчета вольт-амперных характеристик токов, ограниченных пространственным зарядом в полупроводниковом диоде / П. А. Райкерус, В. А. Лалэко // Радиотехника и электроника. – 1984. – Т. 29, № 9. – С. 1840 – 1842.

198. Stokman F. On the dependence of photocurrents on the excitation strength / Stokman F. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1969. – V.34. – P. 741 – 749.

199. Тонкоплівкові гетеропереходи ZnTe-CdTe / М.М. Колесник, А.С. Опанасюк, Данильченко С.М. [та ін.] // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2009. – Т.1, № 2. – С. 11 – 20.

200. Колесник М.М. Структурні та електрофізичні властивості гетеропереходів CdTe/ZnTe / М.М. Колесник, А.С. Опанасюк, Н.В. Тиркусова // *Матеріали Міжнародної конференції молодих учених і аспірантів “ІЕФ-2009”*. – Ужгород, 2009 р. – С. 111.