

**СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

На правах рукопису

**Косяк Володимир Володимирович**

**УДК 539.216.2:539.219.1:621.382**

**СТРУКТУРА ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У ПЛІВКАХ ТЕЛУРИДУ  
КАДМІЮ**

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 – 2009**

## ЗМІСТ

	стор.
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1</b>	
<b>СТРУКТУРА ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У МОНОКРИСТАЛАХ ТА ТОНКИХ ПЛІВКАХ CdTe (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)</b> .....	12
1.1. Основні фізичні властивості телуриду кадмію та його застосування.....	12
1.2. Типи точкових дефектів у телуриді кадмію.....	14
1.3. Моделювання процесів дефектоутворення у монокристалах CdTe.....	16
1.3.1. Використання методу квазіхімічних реакцій для розрахунку ансамблю точкових дефектів у монокристалах бінарних напівпровідників $A_2B_6$ .....	16
1.3.2. Основні моделі дефектоутворення у монокристалах CdTe.....	17
1.3.3. Нові підходи до вивчення процесів дефектоутворення у монокристалах CdTe.....	22
1.4. Енергії залягання власних точкових дефектів у $^{33}\text{CdTe}$ .....	28
1.4.1. Дослідження рівнів локалізованих станів у монокристалах CdTe.....	28
1.4.2. Енергетичний спектр точкових дефектів у плівках CdTe.....	32
1.4.3. Дослідження локалізованих станів у CdTe методом ВАХ СОПЗ.....	33
1.5. Основні термодинамічні процеси при вакуумній конденсації плівок CdTe у квазізамкненому об'ємі.....	34
Висновки до розділу 1.....	37
<b>РОЗДІЛ 2</b>	
<b>МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ</b> .....	38
2.1. Обладнання та методика одержання плівок CdTe.....	39

2.2. Методики вивчення структурних особливостей конденсатів.....	41
2.2.1. Дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу.....	41
2.2.2 Методика рентгеноструктурних досліджень.....	42
2.3. Методика електровимірювань.....	45
2.4. Ідентифікація механізму зарядоперенесення у досліджуваних структурах.....	47
2.5. Визначення параметрів локалізованих центрів у плівках CdTe.....	50
2.3. Методика розрахунку концентрацій точкових дефектів у монокристалах та плівках CdTe.....	51

### **РОЗДІЛ 3**

#### **СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ**

<b>ПЛІВОК CdTe.....</b>	<b>54</b>
3.1. Морфологія поверхні та структура моно- та полікристалічних плівок CdTe.....	54
3.2. Результати прецизійного визначення періоду ґратки конденсатів.....	65
3.3. Субструктурні особливості полікристалічних плівок CdTe.....	70
3.4. Дослідження стехіометрії тонких плівок CdTe.....	77
Висновки до розділу 3.....	81

### **РОЗДІЛ 4**

#### **ДОСЛІДЖЕННЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У ПЛІВКАХ CdTe**

<b>У РАМКАХ КВАЗІХІМІЧНОГО ФОРМАЛІЗМУ.....</b>	<b>83</b>
4.1. Розрахунок ансамблю точкових дефектів у монокристалах CdTe.....	83
4.2. Квazăхімічний опис дефектоутворення у плівках CdTe для випадків повної рівноваги та гартування.....	99
4.3. Розрахунок ансамблю точкових дефектів у монокристалах та плівках з використанням перших принципів.....	107
4.3.1. Одержання співвідношень для моделювання ансамблю	

ТД з використанням параметрів дефектоутворення розрахованих « <i>ab initio</i> ».....	107
4.3.2. Моделювання ансамблю точкових дефектів у плівках CdTe з використанням параметрів дефектоутворення розрахованих « <i>ab initio</i> ».....	110
Висновки до розділу 4.....	120
<b>РОЗДІЛ 5</b>	
<b>СПІВСТАВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛІВОК CdTe З РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛЮВАННЯ.....</b>	<b>122</b>
5.1. Врахування процесів випаровування, перенесення та конденсації при одержанні тонких плівок CdTe у квазізамкненому об'ємі.....	122
5.2. Загальна характеристика ВАХ та $\sigma$ -T залежностей багат шарових структур на основі плівок CdTe.....	130
5.3. Визначення параметрів локалізованих станів із ВАХ та $\sigma$ -T залежностей та порівняння результатів з даними моделювання.....	138
Висновки до розділу 5.....	146
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>148</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>151</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Завдяки унікальним фізичним властивостям телурид кадмію впродовж тривалого часу є об'єктом ретельного вивчення, як перспективний матеріал для виготовлення детекторів жорсткого випромінювання, перетворювачів сонячної енергії, елементів телекомунікаційних мереж та низки інших приладів твердотільної електроніки [1-11]. При цьому як базові шари різноманітних пристроїв все частіше застосовуються плівки халькогеніду кадмію [9-11].

Для нанесення тонких шарів CdTe, на даний момент, широко використовується метод конденсації у квазізамкненому об'ємі (КЗО) [12-15], оскільки конструктивні особливості випарника дозволяють одержувати структурно-досконалі плівки при добре контрольованому технологічному процесі в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних [16].

Разом з тим очікування від досліджень значною мірою не виправдалися у зв'язку зі складністю отримання об'ємних та плівкових зразків CdTe з програмованими електрофізичними характеристиками. Це пов'язано з тим, що структурно чутливі параметри напівпровідникових матеріалів визначаються ансамблем власних точкових дефектів (ТД) [17], який у випадку CdTe є надзвичайно складним і розвиненим [18-20]. Власні дефекти у халькогеніді кадмію заряджені, і залежно від виду можуть відігравати роль мілких донорів, акцепторів або глибоких пасткових чи рекомбінаційних центрів. У зв'язку з цим цілеспрямовано керувати електрофізичними властивостями CdTe не можливо без знання структури власних ТД - їх виду, зарядового стану, енергії утворення та іонізації. Однак, на даний момент, єдиної думки щодо природи власних дефектів у телурид кадмію не існує, а положення їх рівнів у забороненій зоні (ЗЗ), що установлені різними авторами, суттєво відрізняються [21-27].

Розвиток уявлень про дефектну структуру CdTe відбувається шляхом моделювання ансамблю ТД і концентрації вільних носіїв заряду у матеріалі та

порівняння отриманих результатів з експериментальними даними з визначення цих величин [18-21, 25]. При цьому розрахунки, як правило, проводять з використанням апарата квазіхімічного формалізму [18, 19, 21, 25].

Однак традиційний квазіхімічний підхід має ряд суттєвих недоліків, пов'язаних з неточністю визначення констант реакцій та апріорним вибором моделі дефектоутворення [19, 20]. Саме тому останнім часом для вивчення структури ТД почав використовуватися підхід, який базується на розрахунках термодинамічних параметрів дефектоутворення «*ab initio*» (з перших принципів) [21-27].

Необхідно відзначити, що метод КР, як у традиційному [18] так і у новітньому вигляді [21] розвивається, в основному, для дослідження масивних монокристалічних зразків [19, 21, 25], тоді як роботи з моделювання спектру ТД у плівкових зразках телуриду кадмію практично відсутні. Це привело до того, що методів передбачення структурночутливих характеристик вакуумних конденсатів, у наш час, не існує.

Таким чином, проблеми, пов'язані з дослідженням процесів дефектоутворення у вакуумних конденсатах телуриду кадмію та розробленням фізичних основ керування їх електрофізичними властивостями, є актуальними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана у рамках держбюджетної теми № 0107U001292 «Дослідження електрофізичних, оптичних, структурних характеристик тонких плівок і багат шарових структур на основі сполук  $A_2B_6$  та їх твердих розчинів» Міністерства освіти і науки України (2007-2009 рр.).

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є дослідження структури ТД у плівках CdTe, отриманих методом КЗО, шляхом порівняння експериментальних даних стосовно структурних та електрофізичних характеристик моно- і полікристалічних плівок сполуки з результатами моделювання проведеними у рамках традиційного

квазіхімічного формалізму та підходу, що передбачає використання розрахунків «*ab initio*», враховуючи при цьому термодинамічні процеси, які відбуваються при вакуумній конденсації тонких плівок у закритих робочих камерах.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі наукові задачі:

- розробити методику нанесення структурнодосконалих плівок CdTe у КЗО на орієнтуючих та неорієнтуючих підкладках. Визначити фізико-технологічні параметри (температуру випарника  $T_e$  та підкладки  $T_s$ ) одержання плівок у квазірівноважних умовах, де можливе застосування квазіхімічного формалізму;

- для встановлення впливу структурних особливостей плівок на їх електрофізичні параметри дослідити морфологію, структуру та субструктуру одержаних зразків, їх хімічний склад залежно від фізико-технологічних умов конденсації;

- провести моделювання ансамблю ТД у монокристалах CdTe з використанням традиційного квазіхімічного підходу. При цьому розрахунки виконати для різних моделей дефектоутворення та наборів констант КР при наближеннях повної рівноваги дефектів (ПРД) та гартування (ГД). На основі порівняння отриманих результатів з існуючими експериментальними даними визначити найбільш адекватну модель дефектоутворення у матеріалі. Адаптувати розробки для розрахунку ансамблю ТД у плівках CdTe;

- здійснити детальне теоретичне обґрунтування новітнього методу розрахунку ансамблю ТД з використанням розрахунків «*ab initio*». За допомогою даного підходу виконати моделювання процесів дефектоутворення залежно від зовнішніх впливів для монокристалів (з метою вибору найбільш адекватних енергетичних параметрів дефектоутворення), а потім - для плівок. Порівняти ці результати з даними, отриманими з використанням традиційного підходу;

- розробити модель процесів газоперенесення та конденсації тонких плівок CdTe у КЗО та використати її при розрахунках ансамблю ТД у тонких шарах, одержаних цим методом;

- провести дослідження параметрів локалізованих станів (ЛС) власних ТД у плівках CdTe для подальшого використання цих параметрів при розрахунках;

- для перевірки адекватності розроблених теоретичних підходів здійснити порівняння результатів експериментального дослідження структурних та електрофізичних характеристик плівок з отриманими у результаті моделювання.

**Об'єкт дослідження** - процеси дефектоутворення у плівках CdTe, отриманих в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних, та їх вплив на структурні й електрофізичні характеристики плівок.

**Предмет досліджень** - нелеговані плівки CdTe, вирощені з парової фази у різних фізико-технологічних умовах конденсації на неорієнтованих та орієнтованих підкладках.

Відповідно до поставлених задач використовувалися такі **методи отримання та дослідження** зразків: конденсація плівок у КЗО, оптична та растрова мікроскопія, фрактографія, рентгеноструктурний аналіз, вимірювання темнових ВАХ та залежностей провідність ( $\sigma$ ) – температура, метод інжекційної спектроскопії (ІС), квазіхімічне моделювання та моделювання з використанням термодинамічних параметрів дефектоутворення отриманих у [21-27] «*ab initio*».

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних (розмір зерна, текстура, фазовий склад) та субструктурних (рівень мікронапружень, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), концентрація дефектів пакування (ДП) та густина дислокацій в об'ємі зерен) особливостей плівок CdTe залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації. Встановлено, що полікристалічні плівки



CdTe, одержані в умовах близьких до термодинамічно рівноважних ( $T_e=853-893$  К,  $T_s=673-823$  К), мають такі параметри структури, при яких вплив меж зерен та дефектів в об'ємі зерен на результати електровимірювань незначний.

2. Запропоновано універсальний підхід до розгляду процесів дефектоутворення у CdTe, який дозволяє перенести акцент з вибору моделі на правильне визначення термодинамічних параметрів утворення дефектів та їх енергій іонізації. При такому підході враховуються усі можливі види дефектів у матеріалі. З використанням цього підходу проведено моделювання ансамблю ТД у разі їх ПРД та ГД у монокристалах CdTe у широкому діапазоні зовнішніх впливів; встановлено кількісне узгодження розрахункових результатів з експериментальними даними.

3. Вперше проведено дослідження процесів дефектоутворення у тонких плівках CdTe, одержаних у КЗО, з використанням традиційного квазіхімічного формалізму. При моделюванні було використано декілька найбільш вживаних моделей дефектоутворення та універсальний підхід, зроблено висновки про адекватність обраних моделей.

4. Вперше з використанням результатів розрахунків термодинамічних параметрів дефектоутворення «*ab initio*» проведено дослідження процесів дефектоутворення у плівках CdTe для випадків ПРД та ГД залежно від фізико-технологічних умов їх вирощування. Моделювання проведено для різних наборів параметрів дефектоутворення. Визначені технологічні режими осадження плівки CdTe ( $T_e$ ,  $T_s$ ), що дозволяють отримувати свіжосконденсовані та загартовані плівки *p*- або *n*-типу провідності з прогнозованою концентрацією носіїв заряду та провідністю.

5. З використанням теорії газоперенесення та конденсації речовини створена модель течії в'язкої пари у робочому об'ємі КЗО з її подальшою конденсацією на підкладку. Це дозволило провести розрахунок парціальних тисків компонентів сполуки та швидкості росту плівок залежно від температурних режимів конденсації та геометричних розмірів КЗО та врахувати ці процеси при розрахунках ансамблю ТД у тонких плівках.

6. Вперше проведено порівняння результатів експериментального дослідження структурних (стехіометрії, періоду ґратки, рентгенівської густини) та електрофізичних (концентрації носіїв та ЛС ТД, положення рівня Фермі) характеристик плівок із розрахунковими даними.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновані підходи до опису процесів дефектоутворення та розроблені комп'ютерні програми дають можливість оптимізувати технологічні параметри вирощування плівок CdTe *p*- і *n*-типу провідності з заданими концентраціями носіїв заряду і відповідно провідністю, необхідних для реалізації конкретних практичних потреб мікроелектроніки.

Одержана нова інформація про кристалічну структуру та субструктуру, хімічний склад, морфологію поверхні та ансамбль ТД плівок CdTe залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації, яка сприяє подальшому розвитку основ матеріалознавства сполук  $A_2B_6$ .

**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 з науковим керівником. Автором особисто проводилося моделювання ансамблю ТД у монокристалах та плівках, одержувалися моно- та полікристалічні тонкі шари телуриду кадмію, для проведення електрофізичних досліджень виготовлялися багат шарові структури на основі плівок CdTe, вимірювалися вольт-амперні характеристики та залежності провідність-температура, а також здійснювалася обробка отриманих результатів. Дослідження структурних характеристик плівок проводилося за допомогою та консультацій ст. наукового співробітника ІІФ НАНУ Данильченка С.М. Обробка ВАХ СОПЗ проводилась спільно з Тиркусовою Н.В. Дисертант розробив алгоритми і склав відповідні програми для моделювання ансамблю ТД. Особисто автором підготовлені статті [185, 187, 192] та тези доповідей [186, 184, 191, 194]. Статті [169, 183, 190] та тези

[170, 171, 189, 180, 193] написано у співавторстві. Основна частина результатів представлялася автором на конференціях та семінарах.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях і семінарах: X Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок, МКФТТП (Івано-Франківськ, 2005 р.); International Conference “Crystal materials” (Kharkov, Ukraine, 2005); 6-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (Lviv, Ukraine, 2006); 2-й Международной научно-технической конференции "Сенсорная электроника и микросистемные технологии", СЭМСТ-2 (Одеса, 2006 р.); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, ЕВРИКА-2006, (Львів, 2006 р.); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лошкарьовські читання - 2007” (Київ, 2007 р.); 22 Nordic Semiconductor Meeting, NSM-22 (Stockholm, Sweden, 2007); 12-th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (Berlin, Germany, 2007); International Conference on Semiconductor Materials and Optics, National Institute of Telecommunications (Warsaw, Poland, 2007); International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies” (Riga, Latvia, 2008).

**Публікації.** Основні матеріали дисертації відображені у 16 публікаціях, з яких 6 статей опубліковані у виданнях, які входять до переліку ВАК України.

**Структура і зміст роботи.** Робота складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків та переліку літературних посилань. Обсяг дисертації становить 170 сторінок, вона містить 52 рисунки і 15 таблиць. Список використаних джерел складається із 195 найменувань.

**РОЗДІЛ 1**  
**СТРУКТУРА ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ**  
**У МОНОКРИСТАЛАХ ТА ТОНКИХ ПЛІВКАХ CdTe**  
**(ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)**

**1.1. Основні фізичні властивості телуриду кадмію та його застосування**

Завдяки унікальному набору фізичних властивостей телурид кадмію є перспективним матеріалом для виготовлення на його основі цілого ряду високоефективних пристроїв ядерної енергетики, геліотехніки, опти- та акустоелектроніки [1-11].

CdTe широкозонний напівпровідник, який має високий коефіцієнт пропускання (~70%) електромагнітного випромінювання в інтервалі довжин хвиль  $\lambda = 2,0 - 30$  мкм. Ці властивості дозволяють використовувати його для виготовлення фільтрів для цієї частини спектру та електронно-оптичних модуляторів у близькій та далекій інфрачервоній області [1, 2]. Велику увагу привертають люмінесцентні властивості CdTe. Прямі переходи валентна зона - зона провідності та переходи через мілкі акцепторні рівні викликають випромінювання в інфрачервоній області спектру [3-5].

Телурид кадмію вважається одним з найпривабливіших матеріалів для виготовлення напівпровідникових детекторів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання, які працюють при кімнатних температурах. Як правило для детектування низькоенергетичного рентгенівського випромінювання, використовується низькоомний *n*-CdTe, тоді як для реєстрації високоенергетичного випромінювання необхідно використовувати напівізолючий матеріал з питомим опором  $\rho = (10^8 - 10^{10})$  Ом·м [6-8].

Телурид кадмію також є одним з найбільш перспективних матеріалів для створення тонкоплівкових сонячних елементів. Він має оптимальну для ефективного перетворення сонячної енергії ширину  $33$ , високий коефіцієнт поглинання світла у видимій області спектру, велику рухливість електронів і

дірок; може бути отриманий як  $n$ , так і  $p$ -типу провідності. Остання обставина дозволяє виготовляти сонячні елементи з гомопереходами, гетеропереходами, а також на основі структур метал - напівпровідник і метал-діелектрик-напівпровідник, що відкриває широкі можливості для вибору їх оптимальних конструкцій [9-11].

Таке широке використання CdTe обумовлене його екстремальними фізичними властивостями (табл.1.1). Зокрема CdTe є найважчим з напівпровідників групи  $A_2B_6$  ( $\mu=240 \cdot 10^{-3}$  кг/моль). Його іонність за Філіпсом ( $I_{ph}=0,717$ ) також є найбільшою серед з'єднань даної групи.

Таблиця 1.1

## Основні властивості CdTe [28, 29]

Структурні параметри кристалічної ґратки CdTe типу сфалерит	
Стала ґратки, $a$	0,6841 нм
Концентрація Cd у вузлах ґратки, $n_0$	$1,469 \cdot 10^{22}$ см <sup>-3</sup>
Густина, $\rho_0$	$5,85 \cdot 10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>
Іонність за Філіпсом, $I_{ph}$	0,717
Молярна маса, $\mu$	$240 \cdot 10^{-3}$ кг/моль
Електрофізичні властивості	
Температурна залежність ширини ЗЗ, $E_g$	$1,605-4,9 \cdot 10^{-4} T$ eВ
Рухливість електронів, $\mu_e$	1050 см <sup>2</sup> /В·с
Рухливість дірок, $\mu_p$	80 см <sup>2</sup> /В·с
Ефективна маса електронів $m_e^*$	0,11 $m_0$
Ефективна маса дірок $m_{ip}^*$ , $m_{hp}^*$	0,12 $m_0$ ; 0,8 $m_0$
Діелектрична проникність, $\epsilon$	10,2
Термодинамічні властивості твердого стану	
Температура плавлення, $T_m$	1371 К
Питома теплопровідність, $\lambda_0$	0,01 Вт/см·К
Питома теплота плавлення, $q$	58 кДж/моль
Коефіцієнт термічного розширення, $\alpha$	$4,9 \cdot 10^{-6}$ К <sup>-1</sup>

Телурид кадмію може кристалізуватися у двох основних кристалічних структурах: кубічній типу цинкової обманки (сфалерит), яка є стабільною, та метастабільній гексагональній (вюртцит). Ці модифікації відрізняються одна від одної тільки порядком чередування щільно упакованих шарів атомів.

Значення сталої ґратки сфалеритної фази CdTe є найбільшим серед усіх сполук даної групи з аналогічною кристалічною структурою (табл.1.1).

Електрофізичні властивості матеріалу визначаються параметрами та конфігурацією його ЗЗ, ширина якої є найменшою серед сполук  $A_2B_6$  [30].

Телурид кадмію має високі значення тисків пари поблизу точки плавлення, що ускладнює виготовлення зразків з розплаву, але створює сприятливі умови для вирощування кристалів та тонких плівок з парової фази. При випаровуванні CdTe дисоціює, його газова фаза являє собою суміш пари компонентів сполуки, молекули халькогеніду там майже відсутні. Пара кадмію у суміші є моноатомною, одночасно телур може перебувати як в одноатомному так і у двоатомному стані, при цьому перший стан переважає.

Можливість керування електричними властивостями матеріалу визначається його областю гомогенності [1, 31].

Область гомогенності CdTe досить асиметрична. Для температур менших за 1000 К більша частина області існування сполуки лежить з боку кадмію, а при  $T$  нижчих ніж 1000 К вона зміщується у бік телуру [1]. Необхідно зазначити, що межі області гомогенності визначені різними авторами [28, 30, 31], досить сильно відрізняються одна від одної, що можна пояснити використанням різних методик вимірювання.

## 1.2. Типи точкових дефектів у телуриді кадмію

Реальні напівпровідники відрізняються від ідеальних наявністю структурних недосконалостей, зокрема ТД. Саме ці дефекти, які у більшості випадків є зарядженими, визначають структурно-чутливі характеристики нелегованого матеріалу. CdTe це бінарна сполука кристалічна ґратка якої складається з підґраток Cd та Te. У цьому випадку можливе утворення наступних нейтральних ТД [18, 32]: вакансій за підґратками кадмію  $V_{Cd}^0$  та телуру  $V_{Te}^0$ , міжвузлових атомів металу та халькогену  $Cd_i^0$  ( $Te_i^0$ ), антиструктурних розупорядкувань  $Cd_{Te}^0$  та  $Te_{Cd}^0$ . Схематичне зображення

кристалічної ґратки CdTe з усіма можливими ТД наведено на рис. 1.1. Концентрація того чи іншого дефекту у матеріалі визначається термодинамічними параметрами його утворення [18, 32, 33], за кількістю домінують дефекти ентальпія утворення яких є мінімальною.

Зміна стехіометрії, наприклад, надлишок кадмію у кристалічній ґратці CdTe може привести до утворення міжвузлового  $Cd_i^0$  або вакансії  $V_{Te}^0$ , а при значному відхиленні можуть виникати антиструктурні дефекти  $Cd_{Te}^0$ . Аналогічно

при надлишку телуру можуть виникати дефекти виду  $Te_i^0$ ,  $V_{Cd}^0$ ,  $Te_{Cd}^0$  [32]. ТД дефекти можуть бути присутні в кристалічній ґратці CdTe не тільки, як структурні порушення, але і як електрично активні центри. Вакансії кадмію (телуру) можуть перебувати у трьох зарядових станах:  $V_{Cd}^0$ ,  $V_{Cd}^-$ ,  $V_{Cd}^{2-}$  ( $V_{Te}^0$ ,  $V_{Te}^+$ ,  $V_{Te}^{2+}$ ). Це ж стосується міжвузлових атомів кадмію (телуру):  $Cd_i^0$ ,  $Cd_i^+$ ,  $Cd_i^{2+}$  ( $Te_i^0$ ,  $Te_i^-$ ,  $Te_i^{2-}$ ) та антиструктурних дефектів ( $Cd_{Te}^0$ ,  $Cd_{Te}^-$ ,  $Cd_{Te}^{2-}$ ,  $Te_{Cd}^0$ ,  $Te_{Cd}^+$ ,  $Te_{Cd}^{2+}$ ) [1, 30, 32]. Крім цього, міжвузлові атоми можуть розміщуватися у ґратці матеріалу як у тетраедричних так і октоедричних порожнинах [34].

Кожний заряджений ТД створює у ЗЗ матеріалу ЛС з енергією  $\Delta E_i$ , який може знаходитися як поблизу зони провідності (валентної зони) і тоді дефект є донором (акцептором), так і у її глибині [32]. В останньому випадку дефект є пасткою чи рекомбінаційним центром для носіїв заряду. Власні ТД у CdTe можуть утворювати різноманітні комплекси як між собою, так і з неконтрольованими домішками ( $N \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), які завжди присутні в напівпровідниковому матеріалі [1, 18].

Необхідність цілеспрямованого керування електрофізичними властивостями кристалів та плівок CdTe обумовила значний інтерес до

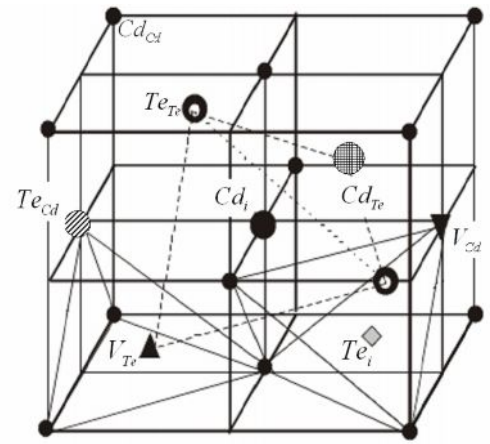


Рис. 1.1. Кристалічна ґратка CdTe з усіма можливими типами ТД

вивчення дефектної структури матеріалу залежно від технологічних умов його одержання і наступної термообробки [18]. Однак необхідно констатувати, що у наш час механізми дефектоутворення та спектр енергетичних рівнів ТД у 33 CdTe вивчені не достатньо, а ідентифікація більшості з них є спірною.

### **1.3. Моделювання процесів дефектоутворення у монокристалах CdTe**

#### **1.3.1. Використання методу квазіхімічних реакцій для розрахунку ансамблю ТД у монокристалах бінарних напівпровідників $A_2B_6$**

Для одержання бінарних напівпровідників групи  $A_2B_6$  з необхідними експлуатаційними властивостями потрібно вирощувати монокристали та півки з програмованим ансамблем ТД, оскільки саме він визначає структурно чутливі характеристики матеріалу. У випадку нелегованого CdTe керувати рівновагою власних дефектів можна за рахунок зміни умов вирощування та термообробки зразків [18, 32]. При цьому вибір оптимальних параметрів впливу на матеріал можливий шляхом моделювання ансамблю ТД у напівпровіднику залежно від фізико-технологічних умов його одержання та відпалу методом КР дефектоутворення, запропонованим, на основі закону діючих мас, Креггером [18].

У цьому методі всі дефекти, а також електрони і дірки розглядаються як компоненти термодинамічної рівноваги, що встановлюється в об'ємі кристала (стан повної рівноваги ТД). Тоді процедура моделювання зводиться до розв'язання системи рівнянь, що описують впровадження ТД у тверде тіло з газової фази, сумісно з повним рівнянням електронейтральності матеріалу та рівнянням, яке описує його власну провідність [18, 32, 35]. Система КР може бути розв'язана лише у випадку коли відомі константи рівноваги, які є функцією температури і тиску пари компонентів сполуки при відпалі монокристалів [18, 32]. Їх як правило, записують у вигляді:



$K = K_0 \exp(\Delta H(\Delta E)/kT)$ , де  $K_0$  - стала, що не залежить від температури;  $\Delta H$ ,  $\Delta E$  - ентальпія утворення та енергія іонізації дефекту;  $k$  - стала Больцмана [18]. Слід відмітити, що дослідження властивостей напівпровідників найчастіше проводять при температурах близьких до кімнатної. У цьому випадку ансамбль ТД у матеріалі може бути краще описаний моделлю часткової рівноваги або гартування [18, 32]. При достатньо швидкому охолодженні зразків відбувається заморожування ТД, що виникли у напівпровіднику при високій температурі. Одночасно охолодження не впливає на рівноважний баланс електронів і дірок. В результаті, при достатньо низькій температурі, всі електрони і дірки рекомбінують, а надлишок вільних носіїв захоплюється власними дефектами, які переходять у нейтральний стан. Відповідні процеси можна врахувати записавши співвідношення, що характеризують сталість загальної концентрації заряджених і нейтральних ТД у матеріалі при закалюванні [18]. При цьому ці концентрації у зразках будуть залежати від температури вимірювання, яка у загальному випадку не співпадає з температурою одержання чи відпалу монокристалів.

### 1.3.2. Основні моделі дефектоутворення у монокристалах CdTe

Розвиток уявлень про дефектну структуру CdTe відбувається шляхом моделювання ансамблю ТД у матеріалі та порівняння отриманих результатів з експериментальними даними. Стан високотемпературної рівноваги дефектів, при цьому зазвичай, визначається на основі аналізу залежностей концентрації вільних носіїв у халькогеніді від температури відпалу зразків  $T_p$ , тиску пари компонентів сполуки при відпалі ( $P_{Cd}$ ,  $P_{Te}$ ), чи активності домішки (у легованому матеріалі). При таких дослідженнях, як правило, приймається наближення, згідно з яким провідність зразка обумовлюється лише домінуючими за концентрацією власними дефектами [18]. Це дозволяє визначити тип основних ТД у тій чи іншій області значень  $P_{Cd}$  ( $P_{Te}$ ) та  $T_p$ .

Не зважаючи на те, що телурид кадмію досліджується більше ніж 40 років єдиної думки відносно природи електрично-активних дефектів як для області високих тисків пари Cd так і Te не існує до нашого часу.

Одну з перших моделей дефектної структури CdTe запропонував Де Нобель [36]. Ця модель ґрунтується на результатах дослідження ефекту Хола у швидко охолоджених зразках CdTe після їх відпалювання при  $T_p = 973-1273$  К. З'ясувалося, що при високих парціальних тисках пари кадмію концентрація електронів змінюється як  $n \sim P_{Cd}^{1/2}$ . Це свідчить про домінування у матеріалі однократно іонізованих ТД донорного типу – міжвузлових атомів кадмію  $Cd_i^+$  чи вакансій  $V_{Te}^+$ . При надлишку телуру властивості халькогеніду визначаються вакансіями кадмію з різними зарядовими станами  $(V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-})$ . Однак пізніше [37], у результаті високотемпературних вимірювань питомої провідності та холівської концентрації вільних носіїв заряду у халькогеніді, було доведено, що в області високих тисків пари кадмію  $n \sim P_{Cd}^{1/3}$ . Ці висновки були підтверджені у подальшому дослідженнями Заніо [38], Руді [39] Сміта [40] та Черна [41, 42]. В інтервалі температур  $T_p = 873-1223$  К останній отримав на залежності  $\lg n - \lg P_{Cd}$  кут нахилу  $\alpha^0 = 1/3$ . Це свідчить про те, що основним донорним дефектом в області надлишкових тисків кадмію має бути не одно-, а двозаряджений власний дефект типу  $Cd_i^{2+}$  або  $V_{Te}^{2+}$ .

У результаті аналізу експериментальних результатів Черном були розвинені нові уявлення про дефектну структуру CdTe [41, 42]. Згідно з ними у матеріалі можуть виникати дефекти за механізмом Френкеля, як у підґратці кадмію  $(Cd_i^{2+}, V_{Cd}^{2-})$ , так і телуру  $(Te_i^-, V_{Te}^{2+})$ . Розрахунки згідно даної моделі показали, що в області високих тисків кадмію при  $T < 1073$  К основними ТД у CdTe є вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$ , а при  $T_p > 1073$  К міжвузловий кадмій  $Cd_i^{2+}$ . Нажаль, роботи [41, 42], містять ряд неточностей, які пов'язані з використанням авторами неадекватних констант КР  $K$ .

Модель Черна була застосована для розрахунку ансамблю ТД у нелегованому та легваному CdTe у роботах [43-51]. Автори врахували присутність у матеріалі наступних видів власних дефектів ( $Cd_i^{2+}, V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-}, V_{Te}^{2+}, Te_i^-$ ). Спочатку для моделювання автори [43-45] використовували константи КР Черна. Такий підхід дозволив пояснити фотолюмінісцентні властивості монокристалів CdTe легваних In та відпалених у атмосфері кадмію або телуру [50].

Але потім авторами було проведено уточнення констант КР шляхом узгодження розрахункових значень фізичних величин з експериментальними даними за декількома параметрами: нахилом ізотерм, нахилом ізобар, значеннями  $n$  на ізотермах та ізобарах та залежностях  $n$  при  $P_{Cd,max}$  [46, 51]. У результаті був отриманий новий набір констант КР (СН6), який добре описує як власні експериментальні результати, так і результати Черна та Сміта [51].

Моделювання проведене для різних температур відпалу халькогеніду дозволило встановити [51], що основними ТД під надлишковим тиском кадмію є власні двохзарядні донори  $Cd_i^{2+}$  і  $V_{Te}^{2+}$ . При цьому перші переважають при  $T_p > 937$  К, а другі при нижчих температурах. У низькотемпературній області домінують  $V_{Te}^{2+}$ , і лише при  $T_p > 830$  К вони поступаються  $Cd_i^{2+}$ . При надлишковому тиску телуру переважаючими ТД у CdTe як і у Черна, є міжвузлові атоми  $Te_i^-$ .

Незважаючи на велику кількість робіт [39-51], де вивчалися електрофізичні властивості CdTe під надлишковим тиском пари Cd, природа домінуючого донора у цій області не встановлена до теперішнього часу. Зокрема, Рудь [39], Сміт [40], Черн [41], Фочук [51] та Медведєв [52] вважають, що у температурному інтервалі до 900-1100 К домінують  $V_{Te}^{2+}$ , а при більших температурах -  $Cd_i^{2+}$ . Вінеке [53] та Бребрік [54] в якості дефекту, який визначає електрофізичні властивості CdTe для всіх досліджених ними температур пропонують  $V_{Te}^{2+}$ . Результати розрахунку ансамблю ТД у CdTe, який проведений у роботах [36, 51], наведені на рис.1.2 а,б.

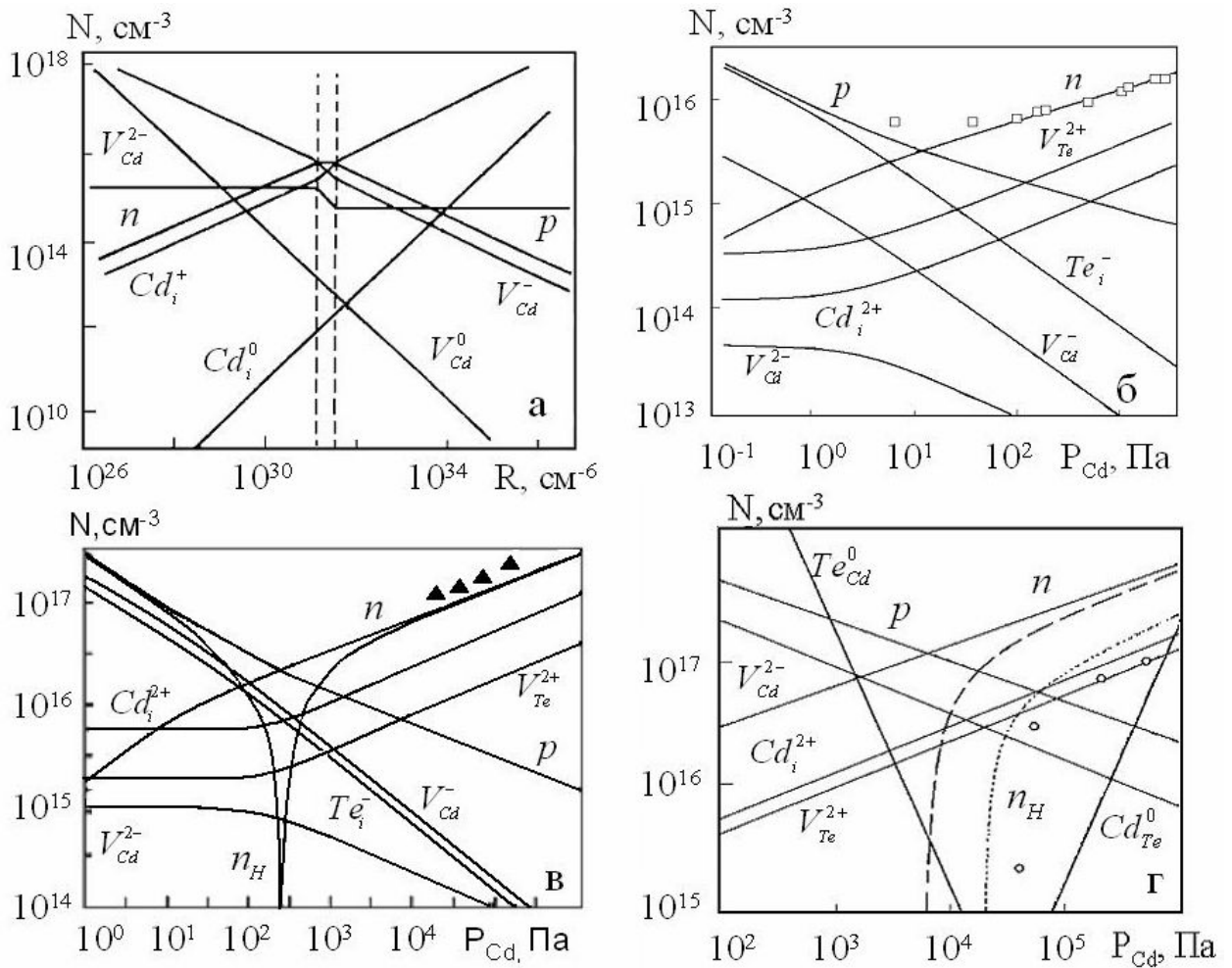


Рис.1.3. Результати моделювання ансамблю ТД у CdTe згідно різних моделей: розрахунок Де Нобеля [36],  $T_p = 1173$  К ( $R = 10^{30} \exp(-0,81/kT) P_{Cd}$ ) (а); розрахунок Фочука [51] з використанням моделі Черна [41],  $T_p = 873$  К (б); розрахунок авторів [55],  $T_p=1070$  К (в); розрахунок Чена [20],  $T_p= 11730$  К (г);  $\square$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\circ$  - експериментальні значення холівської концентрації носіїв

Модель Черна широко застосовується при моделюванні процесів дефектоутворення у монокристалах CdTe групою авторів [34, 55-60]. Однак у дослідженнях [56, 60] автори застосували більш складну модель, що врахувала додатковий антиструктурний дефект  $Te_{Cd}^{2+}$ . У подальшому від цієї моделі вони відмовилися. Основною метою робіт [43-51, 55-60] є вивчення впливу різних технологічних факторів ( $P_{Cd}$ ,  $P_{Te_2}$ ,  $T$ ) на стан ансамблю ТД та концентрацію вільних носіїв у матеріалі. Оскільки Фрейк [55-60] з співавторами використовували константи КР Фочука, результати отримані

цими групами в основному збігаються. Як свідчать розрахунки проведені у [55-60], основними дефектами в області високих надлишкових тисків кадмію  $P_{Cd}=(10^3-10^5)$  Па при  $T_p>873$  К, є двозаряджені міжвузлові атоми кадмію, а в області більш низьких тисків - вакансії кадмію  $V_{Cd}^-$  та міжвузловий телур  $Te_i^-$ , які мають близькі концентрації (рис.1.2 в).

У ряді робіт була здійснена спроба за відомим ансамблем ТД оцінити ширину області гомогенності CdTe. В результаті моделювання [61] було встановлено, що основними власними дефектами у CdTe є нейтральні вакансії кадмію і телуру, концентрації яких на порядок перевищують концентрації іонізованих дефектів. Ці результати співпадають з даними [62, 63]. Однак розрахунок концентрації нейтральних та заряджених дефектів проведений авторами дослідження [64] з використанням моделі Черна та констант Фочука ці результати не підтвердив. Концентрація нейтральних дефектів виявилася на два порядки нижчою ніж заряджених.

Хоча область надлишкових тисків халькогену надзвичайно важлива для розуміння дефектної структури CdTe, високотемпературних експериментів у цій області проведено дуже мало, а природа домінуючих ТД є дуже спірною. В роботах [40, 51] встановлено, що провідність матеріалу у цій області слабо залежить від  $P_{Te}$ . Цей факт був пояснений присутністю у матеріалі залишкових неконтрольованих електрично активних домішок.

Зовсім інший механізм, що пояснює електричні властивості CdTe в області високих тисків телуру запропонований у роботах [65-68]. Авторами цих робіт було висунуто припущення [65, 66], та одержане експериментальне підтвердження [68] можливості існування у CdTe, поряд з дефектами у підгратках Cd та Te, антиструктурних дефектів  $Te_{Cd}^{+/2+}$ .

Теоретично можливість існування такого дефекту була передбачена Бердінг [21], яка у результаті розрахунків «*ab initio*» показала, що ентальпія утворення антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}^{2+}$  ( $\Delta H_{Te_{Cd}^{2+}}=3,76$  еВ є меншою ніж  $V_{Cd}^-$  ( $\Delta H_{V_{Cd}^-}=4,75$  еВ). Слід відмітити, що ці величини суттєво відрізняються від

відомих раніше  $\Delta H_{Te_{Cd}^{2+}}=5,56$  еВ та  $\Delta H_{V_{Cd}^-}=2,5$  еВ [65, 66]. Згідно нового підходу [21] саме донорний дефект  $Te_{Cd}^+$  ( $Te_{Cd}^{2+}$ ) постає в якості центру який компенсує власні акцептори  $Te_i^-$  (або еквівалентні центри  $V_{Cd}^-$ ) в області високих тисків телуру, утримуючи концентрацію дірок сталою.

Цю точку зору не поділяє автор роботи [51]. Квазіхімічний розгляд показує, що концентрація міжвузлового телуру повинна залежати від тиску як  $Te_i^- \sim P_{Te_2}^{1/4}$  (аналогічну залежність можна отримати і для  $V_{Cd}^-$ ). Одночасно концентрація антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}^+ \sim P_{Te_2}^{1/2}$ . Таким чином, донорні та акцепторні ТД за думкою автора [51], не можуть компенсувати один одного. У результаті єдиним можливим поясненням експериментальних результатів - сталості концентрації дірок у зразках - є присутність у нелегованому CdTe залишкових домішок - кисню. Ця домішка згідно з [69] створює міжвузловий акцепторний дефект з енергією іонізації 0,1 еВ, а її концентрація у матеріалі може сягати  $N=10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>.

У роботі [20] запропонована ще більш складна, ніж розглянуті вище, модель дефектоутворення, яка враховує антиструктурні дефекти як за підґраткою кадмію  $Te_{Cd}^{2+}$  так і телуру  $Cd_{Te}^{2-}$  (рис. 1.3 г). Автори застосували її разом з моделлю Нобеля, Черна та деякими іншими, для розрахунку меж області гомогенності CdTe та ізотермічних залежностей концентрації дефектів від  $P_{Cd}$  та порівняли одержані результати з експериментальними.

### 1.3.3. Нові підходи до вивчення процесів дефектоутворення у монокристалах CdTe

Останнім часом спостерігається тенденція до проведення розрахунків концентрації ансамблю ТД у різних матеріалах з використанням термодинамічних параметрів дефектоутворення та енергій іонізації дефектів знайдених з «перших принципів» або «*ab initio*». У випадку CdTe, ці параметри визначаються виходячи лише з квантово-механічних та термодинамічних властивостей атомів Cd та Te [21-27]. Крім цього, у

сучасних дослідженнях використовується більш правильний підхід до опису ансамблю ТД в CdTe: спочатку розраховуються концентрації нейтральних дефектів, а потім розглядаються процеси їх іонізації у твердому тілі [24].

В умовах повної рівноваги між газовою фазою і твердим тілом, концентрацію будь-якого нейтрального ТД можна знайти за законом діючих мас через термодинамічні потенціали [70]. Для цього випадку автори робіт [24, 70], використовуючи ряд наближень, одержали співвідношення виду:

$$[N^0] = K^{\pm n} (P_{Cd} \sqrt{T})^{\mu} \exp\left(\frac{S_X^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_x + U_X^{vib}}{kT}\right) \approx K_0 \left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (1.1)$$

де  $K = (2\pi m_{Cd} kT / h^2)^{3/2}$ ;  $m_{Cd}$  - маса атома кадмію;  $n = 1$  (-1) для випадку утворення дефектів типу  $V_{Cd}^0$ ,  $Te_i^0$  ( $Cd_i^0$ ,  $V_{Te}^0$ );  $n = 2$  (-2) для випадку утворення дефектів типу  $Te_{Cd}^0$  ( $Cd_{Te}^0$ );  $h$  - стала Планка;  $E_x$  - енергія утворення дефекту;  $U_X^{vib}$  - коливна енергія дефекту;  $S_X^{vib}$  - коливна ентропія дефекту.

Розрахунок значень сталих  $E_x$ ,  $U_X^{vib}$ ,  $S_X^{vib}$  зводиться до моделювання взаємодії ТД з кристалічною ґраткою «*ab initio*». Для CdTe відповідні розрахунки були здійснені у роботах [21, 23, 24, 26, 27] та наведені у табл.1.2.

Після знаходження концентрацій нейтральних ТД можна визначити концентрацію заряджених донорних та акцепторних центрів [24]:

$$[N_a^{z-}] = [N_a^0] \cdot \frac{g_{X_a^{z-}}}{g_{X_a^0}} \exp\left(\frac{z\mu_F - \Delta E_a^1 - \dots - \Delta E_a^z}{kT}\right), \quad (1.2)$$

$$[N_d^{z+}] = [N_d^0] \cdot \frac{g_{X_d^{z+}}}{g_{X_d^0}} \exp\left(\frac{\Delta E_d^1 + \dots + \Delta E_d^z - z\mu_F}{kT}\right), \quad (1.3)$$

де  $[N^0]$  - концентрація нейтральних дефектів;  $[N_d^{z+}]$ ,  $[N_a^{z-}]$  - концентрація донорів та акцепторів, відповідно;  $z$  - ступінь іонізації дефектів;  $g$  - їх фактор виродження;  $\mu_F$  - енергія Фермі у напівпровіднику;  $\Delta E_a$  та  $\Delta E_d$  - енергії іонізації відповідно акцепторних та донорних центрів.

Таблиця 1.2

Розрахунки “*ab initio*” термодинамічних параметрів нейтральних ТД у CdTe

Вид	$E+U^{vib}$ , $\Delta H$ , еВ	$S^{vib}/k_b$	Посилання
$Cd_i^0$	1,65	-16,35	[20]
	$Cd_i^c$ 1,29	8,8 (11,1)	[21-24, 71]
	$Cd_i^c$ 0,96	8,8 (11,1)	
	$Cd_i^a$ 1,35	13,9	[72]
	$Cd_i^c$ 1,02	13,9	
	$Cd_i^a$ 1,36	16,4	[73]
	$Cd_i^c$ 1,16	16,4	
	1,97	38,46	[19]
	1,95	36,5	[74]
	$Cd_i^a$ 2,26	-	[26-27]
$Cd_i^c$ 2,04	-		
$V_{Cd}^0$	3,75	5,40	[20]
	4,75	-	[23-24]
	3,24	-8,2	
	3,55	-5,6	[71]
	3,84	-13,05	[75]
	2,11	-33,8	[74]
	2,67	-	[26]
$Te_i^0$	$Te_i^a$ 4,84	-	[23-24]
	$Te_i^c$ 3,67	-	
	1,97	-38,54	[19]
	1,44	-48,3	[74]
	$Te_i^a$ 3,52	-	[26-27]
$Te_i^c$ 3,41	-		
$V_{Te}^0$	1,41	33,83	[19]
	4,06	55	[74]
	1,50	-19,71	[20]
	3,24	-	[26-27]
$Te_{Cd}^0$	4,72	-17	[23-24]
	5,72	37,45	[20]
	>6	-17	[71]
	5,68	-6,5	[72]
	5,78	-5,6	[73]
	-0,81	-23,71	[19]
	3,24	-68,8	[74]
	3,70	-	[26-27]
$Cd_{Te}^0$	3,94	-	[23-24]
	-0,249	-19,36	[20]
	3,92	-	[26-27]



Концентрацію вільних носіїв у напівпровіднику знаходять з використанням статистики Фермі-Дірака. Розв'язавши відповідну систему рівнянь разом з рівнянням електронейтральності матеріалу, можна зайти концентрацію ТД у халькогеніді залежно від  $P_{Cd}$  та  $T$  [25].

Моделювання ансамблю ТД у монокристалах CdTe, для випадку повної рівноваги та гартування, з використанням розрахованих значень їх енергетичних параметрів було проведене у [25] (рис. 1.3). Автори використали найбільш загальну модель, що враховує усі можливі ТД (за виключенням  $Cd_{Te}$ , енергія утворення якого дуже висока) та визначили положення рівня Фермі залежно від  $P_{Cd}$  та  $T_p$ . Розрахунки проведені як для нелегованих так і легованих мілкими донорами або акцепторами кристалів. У результаті розрахунків встановлено, що в області надлишкових тисків кадмію домінуючим ТД є  $Cd_i^{2+}$  ( $T_p < 1173$  К) та  $V_{Cd}^{2-}$  ( $T_p > 1173$  К).

В області надлишкових тисків телуру у всьому дослідженому авторами інтервалі температур домінують двозаряджені вакансії кадмію. При цьому починаючи з визначених тисків  $P_{Te}$  до концентрації  $V_{Cd}^{2-}$  наближається концентрація антиструктурних дефектів  $Te_{Cd}^{2+}$ . Це приводить до компенсації акцепторних та донорних центрів, що пояснює сталість концентрації вільних носіїв заряду у цій області тисків. Концентрація комплексів  $V_{Cd} - Te_{Cd}$  у матеріалі виявилася дуже низькою у всьому інтервалі зміни технологічних параметрів, тому їх існування можна знехтувати [25].

Розпочаті у [24] дослідження були продовжені у роботах [26, 27]. В них авторам «*ab initio*» вдалось розрахувати енергії утворення та іонізації всіх можливих власних дефектів та багатьох домішок, які традиційно використовують для легування CdTe. У випадку вкорінених міжвузлових атомів кадмію та телуру врахована можливість перебування їх у двох різних тетраедричних порожнинах, в оточені телуру ( $E^a$ ) та кадмію ( $E^c$ ). Важливим є те що у роботах [26, 27] врахований вплив положення рівня Фермі у CdTe на енергію утворення власних дефектів.

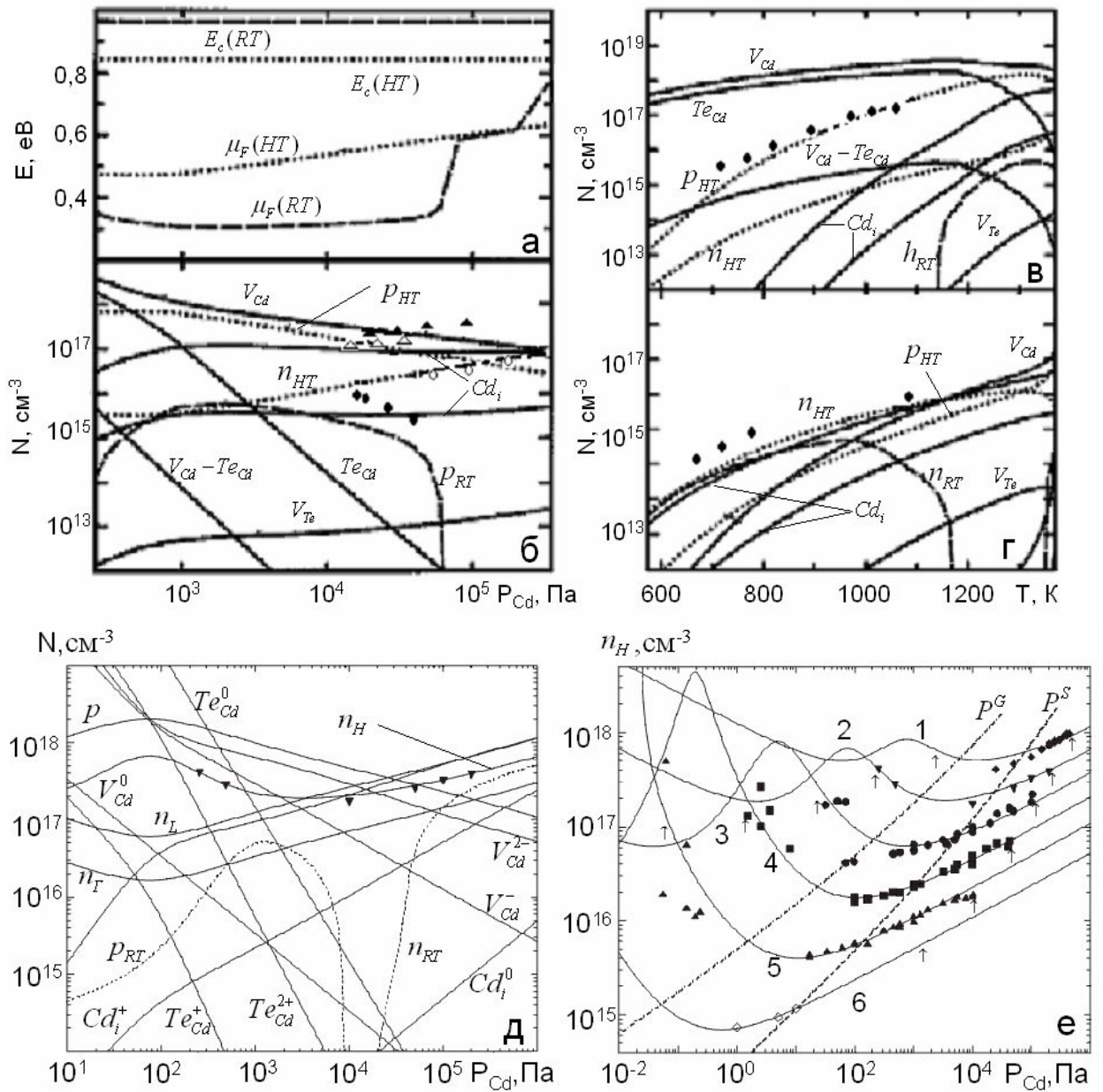


Рис.1.3. Розрахунок ансамблю ТД та рівня Фермі у кристалах CdTe [25]: тискові ( $T_p=973$  K) (а, б) та температурні залежності концентрації (в, г). RT – їх гартування, HT – повна рівновага дефектів. ■,▲,△,●-експериментальні дані холівської концентрації. Концентрації всіх заряджених дефектів просумовані. Результати моделювання за Грілом [75] ансамблю ТД у CdTe від тиску пари кадмію для випадку повної рівноваги дефектів (суцільні лінії) та їх гартування (штрихова лінія) ( $T_p = 1173$  K) (д); порівняння розрахункових та експериментальних значень (нанесені різними значками) холівської концентрації вільних носіїв (е).

Очевидна суперечливість результатів розрахунків енергій дефектоутворення «*ab initio*» (табл.1.2) проведених різними авторами [24, 26, 27], та погане узгодження експериментальних даних з результатами моделювання ансамблю ТД з використанням цих енергій, визначили основну мету подальших робіт - узгодити результати розрахунків «*ab initio*» з даними досліджень електрофізичних властивостей монокристалів CdTe.

У роботі [19] проведено уточнення значень  $E$ ,  $U_X^{vib}$ ,  $S_X^{vib}$  різних видів ТД (табл. 1.2), шляхом підгонки результатів моделювання холівської концентрації вільних носіїв у халькогеніді до експериментальних даних. Моделювання проведено як для випадку повної рівноваги дефектів так і для випадку їх гартування. При розрахунках використані теоретичні значення енергії іонізації власних дефектів знайдені Бердінг [23]. У подальшому у [74] константи  $E$ ,  $U_X^{vib}$ ,  $S_X^{vib}$  були уточнені (табл.1.2).

До недоліків досліджень [19, 74] слід віднести те, що уточнення значень термодинамічних констант було проведено шляхом порівняння даних моделювання і експерименту лише у вузьких інтервалах тисків пари металу  $P_{Cd} = (10^4 - 10^5)$  Па. Тому деякі параметри дефектоутворення отримані авторами, наприклад ентальпія утворення  $Te_{Cd}$  [19] викликають сумнів.

Цей недолік був подоланий у цілому циклі досліджень [71-73, 75-81], де параметри  $E$ ,  $U_X^{vib}$ ,  $S_X^{vib}$  були оптимізовані шляхом порівняння результатів моделювання з великою кількістю експериментальних даних, отриманих самими авторами методом високотемпературних холівських вимірювань. У більшості робіт [73-75, 79-81] взята модель, яка враховує такі ТД:  $V_{Cd}^0$ ,  $V_{Cd}^-$ ,  $V_{Cd}^{2-}$ ,  $Cd_i^0$ ,  $Cd_i^+$ ,  $Cd_i^{2+}$ ,  $Te_{Cd}^0$ ,  $Te_{Cd}^+$ ,  $Te_{Cd}^{2+}$ , але у деяких роботах [76, 78] антиструктурний ТД не враховується. При моделюванні, як початковий набір констант, використані параметри дефектоутворення Бердінг [21], енергії іонізації дефектів взяті з експерименту та весь час уточнюються. Моделювання проведено у широкому інтервалі температур відпалу кристалів ( $873 < T_p < 1373$  К) та надлишкового тиску металу ( $10^{-2} < P_{Cd} < 10^6$  Па) для

випадків нелегованого та легovanого мілкими донорами і акцепторами CdTe [76-78]. У роботах [75-81] розглянута як повна рівновага власних ТД, так і їх гартування. Результати досліджень групи Гріла підсумовані у огляді [75].

Основні висновки цих робіт такі: в області високих  $P_{Cd}$  домінуючими дефектами у CdTe є міжвузлові атоми кадмію  $Cd_i^{2+}$ , а при нижчих тисках вакансії кадмію  $V_{Cd}^-$  або  $V_{Cd}^{2-}$ . При надлишкових тисках телуру антиструктурний дефект  $Te_{Cd}^+$ , маючи такі ж концентрації як і вакансії, компенсує останні. Концентрація нейтрального дефекту  $Te_{Cd}^0$  в області низьких  $P_{Cd}$  суттєво перевищує концентрацію зарядженого, що добре пояснює особливості фазової діаграми CdTe.

Особливу цікавість викликають роботи [72, 79], де розраховані концентрації дірок у нелегованому та легovanому мілкими донорами CdTe у області надлишку телуру для п'яти різних випадків. Автори використали моделі, які враховують тільки вакансії  $V_{Cd}^-$ ,  $V_{Cd}^{2-}$  та антиструктурні дефекти  $Te_{Cd}^+$ ,  $Te_{Cd}^{2+}$ . Оскільки енергії іонізації більшості власних ТД у CdTe невідомі, їх положення у ЗЗ матеріалу варіювалося. У результаті таких розрахунків авторам вдалось значно покращити кореляцію між розрахунковими та експериментальними даними. Основні результати визначення енергетичних параметрів утворення різних ТД одержані у цих дослідженнях зведені у табл. 1.2. Як видно з таблиці, існують суттєві відмінності у значеннях термодинамічних функцій  $E$ ,  $U^{vib}$ ,  $S^{vib}$  розрахованих різними авторами. Тому найбільш достовірними слід вважати результати розрахунків констант дефектоутворення, які знайшли достатнє підтвердження експериментом [75, 78, 79, 81].

#### **1.4. Енергії залягання власних точкових дефектів у ЗЗ CdTe**

##### **1.4.1. Дослідження рівнів ЛС у монокристалах CdTe**

Як видно з співвідношень (1.2)-(1.3) для моделювання ансамблю ТД у кристалах CdTe потрібно знати їх енергії залягання у ЗЗ матеріалу. Результати

найбільш ранніх досліджень цих енергій, серед яких найбільш важливими є роботи [36, 41] узагальнені у [38]. У більшості з цих досліджень рівні дефектів не ідентифіковані. У подальшому знання про спектр ЛС власних ТД у телуриді кадмію були істотно розширені у результаті застосування цілого комплексу високоефективних методів дослідження, таких як ємнісна спектроскопія глибоких рівнів (DLTS), метод термічно стимульованих (TSC) та фотоіндукованих струмів (PICTS), фотоємності (PHCAP), фотохолу, ВАХ СОПЗ, електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) та ін. [66, 82-105].

Однак, навіть у сучасних роботах авторами, у більшості випадків, наводяться лише положення енергетичних рівнів ЛС, але приналежність їх тому чи іншому дефекту не встановлюється [82-91]. Тому у подальшому зупинимося докладніше на дослідженнях, де визначені енергії  $\Delta E_i$  та одночасно встановлено тип дефекту, що їх утворює [92-105]. Результати цих досліджень узагальнені у таблиці 1.3.

У більшості відомих досліджень дефектної структури CdTe, ідентифікація рівнів проводиться не прямими методами, а шляхом вивчення залежності концентрації ЛС від зовнішніх впливів, таких як відпал у вакуумі чи під надлишковим тиском компонентів сполуки, легування донорними та акцепторними домішками та ін. До таких робіт можна віднести роботи [50, 106, 107] де проведено вивчення впливу на структуру ТД легуючих домішок індію [50] та ванадію [106, 107]. У результаті авторам вдалось не тільки детально вивчити процес утворення комплексів домішкових атомів з власними ТД, але й дослідити рівні залягання власних ТД [106].

Також необхідно відзначити роботу [84] в якій проведене комплексне дослідження нелегованих кристалів CdTe *p*-типу. Спектр ЛС досліджувався методом TSC, одразу після вирощування та у зразках, які відпалені у вакуумі чи під надлишковим тиском Cd та Te. В результаті у кристалах CdTe авторами [84] виявлено одинадцять ЛС.

Як видно з таблиці 1.3 відносно енергетичного положення рівнів власних ТД в наш час є значні розбіжності.

## Рівні власних дефектів у монокристалах CdTe

ТД	Енергія залягання $\Delta E$ , eВ	Посилання	ТД	Енергія залягання $\Delta E$ , eВ	Посилання
$Cd_i^+$	$E_c - 0,02$	[36, 66, 96]	$Cd_i^{2+}$	$E_c - 0,20$	[25, 19]
	$E_c - (0,14-0,21)$	[41]		$E_c - 0,45$	[26, 27]
	$E_c - 0$	[25, 19]		$E_c - 0,17$	[95, 96]
	$E_c - 0,016$	[92, 93]		$E_c - 0,56$	[66]
	$E_c - 0,80$	[108]		$E_c - 0,17, E_c - 0,36$	[75]
	$E_c - 0, E_c - 0,21$	[75]		$E_c - 0,54, E_c - 0,56, E_c - 0,61, E_c 0,64, E_v + 0,88$	[109]
	$E_c - 0,64$	[97]			
	$E_c - 0,05$	[106]			
$V_{Cd}^-$	$E_v + 0,15$	[36]	$V_{Cd}^{2-}$	$E_v + 0,60-0,70$	[41]
	$E_v + 0,05$	[41, 66, 60]		$E_v + 0,47, E_v + 0,60,$	[108]
	$E_v + 0,20$	[25, 19]		$E_v + 0,90$	[36]
	$E_v + 0,13$	[26, 27]		$E_v + 0,80$	[25, 19]
	$E_v + 0,069$	[94]		$E_v + 0,21$	[26, 27]
	$E_v + 0,062$	[92, 93]		$E_v + 0,47$	[101-105]
	$E_v + 0,40$	[97]		$E_v + 0,40$	[100]
	$E_v + 0,05, E_v + 0,20$	[75]		$E_v + 0,66$	[66]
	$E_v + 0,05, E_v + 0,20, E_v + 0$	[28]		$E_v + 0,18, E_v + 0,33, E_v + 0,38, E_v + 0,49, E_v + 0,51, E_v + 0,54, E_v + 0,65$	[109]
$E_v + 0$	[103, 105]	$E_v + 0,76$	[97]		
$Te_i^-$	$E_v + 0,10$	[19]	$Te_i^{2-}$	$E_v + 0,57$	[26, 27, 96]
	$E_v + 0,95$	[99]		$E_v + 0,60, E_v + 0,70$	[19]
	$E_v + 0,15$	[41, 66, 96]		$E_c - 1,00$	[83]
	$E_v + 0,70$	[108]		$E_v + 0,06$	[41]
$V_{Te}^+$	$E_c - 0,035$	[41]	$V_{Te}^{2+}$	$E_c - 0,50$	[19, 25]
	$E_c - 0,40$	[19, 25]		$E_c - 0,71$	[26, 27]
	$E_v + 0,20, E_v + 0$	[100]		$E_c - 0,43, E_c - 0,60$	[92, 93]
	$E_v + 1,22$	[96, 101]		$E_c - 0,34$	[95]
	$E_c - 0,01, E_c - 1,10, E_c - 1,20$	[108]		$E_c - 0,50, E_c - 0,05, E_v + 0$	[28]
	$E_c - 1,10$	[97]		$E_c - 0,58$	[66]
	$E_v + 0,20, E_c + 0,40, E_c + 0,10$	[28]		$E_c - 0,76$	[96, 101]
	$E_c - 0,034$	[106]		$E_c - 0,05, E_c - 0$	[108]
$Te_{Cd}^+$	$E_c - 1,44$	[75]	$Te_{Cd}^{2+}$	$E_c - 0,40$	[25, 19]
	$E_c - 0,60, E_c - 0$	[108]		$E_c - 1,60$	[75]
	$E_c - 0,01$	[98]		$E_c - 1,00$	[108]
	$E_c - 0$	[25, 19, 103-105]		$E_c - 0,75$	[98]
			$E_c - 0,20$	[102-105]	

Більшість авторів сходяться на думці, що енергетичні рівні вакансій  $V_{Cd}^-$  і  $V_{Cd}^{2-}$  знаходяться в інтервалах  $E_v + (0,05-0,20)$  еВ [28, 36-41, 92-96, 75, 25, 19, 26, 27, 83, 84] та  $E_v + (0,47-0,90)$  еВ [36, 66, 19, 83, 96-98, 102-105, 108], відповідно. Одночасно встановлено, що міжвузлові атоми  $Cd_i^+$  є мілкими донорами з енергією залягання  $E_c - 0,02$  еВ або  $E_c - (0,14-0,21)$  еВ [36, 41, 66, 75, 96],  $Cd_i^{2+}$  вважаються більш глибокими центрами з енергетичним положенням  $E_c - (0,54-0,64)$  еВ [66, 109].

Значно менше робіт присвячено вивченню міжвузлових атомів телуру. В [41, 66, 19, 26-27] встановлено, що енергія залягання  $Te_i^-$  становить  $E_v + 0,10$  (0,15) еВ,  $Te_i^{2-} - E_v + (0,57-70)$  еВ. Для іонізації одно  $V_{Te}^+$ - та двозаряджених  $V_{Te}^{2+}$  вакансій телуру, спостерігається дуже широкий інтервал можливих енергій.  $V_{Te}^{2+}$ , як правило, приписують енергію активації  $E_c - (0,34-0,76)$  еВ [92, 93, 66, 95, 25-27], хоча автори [108] вважають, що це мілкий донор  $E_c - 0,05$  еВ. Відносно ж  $V_{Te}^+$  ситуація ще більш не визначена. У більшості випадків вважається, що це донорний центр з глибиною залягання  $E_c - (0,01-0,035)$  еВ або  $E_c - (1,10-1,20)$  еВ [41, 97, 108], хоча у деяких роботах вакансії приписують акцепторні властивості  $E_v + 0,20$  еВ [28, 102-105].

Найбільш невизначеними залишаються параметри антиструктурного дефекта  $Te_{Cd}$ . Ряд авторів вважає, що такий дефект в CdTe практично не виникає [96], хоча інші вважають, що його присутність необхідна для пояснення високого питомого опору монокристалів [75]. Одно- та двозарядженому дефекту приписують енергію залягання  $E_c - 0,01; 0,60; 1,44$  еВ та  $E_c - 0,75; 1,00; 1,60$  еВ [75, 98, 108].

Нещодавно з'явилася можливість прямої ідентифікації рівнів ТД у CdTe шляхом використання методів ЕПР та фото-ЕПР [1, 102-105]. За даними, що отримані методами ЕПР та фото-ЕПР [102-105], тільки  $Cd_i^{2+}$  дає в 33 матеріалу рівень з глибиною  $E = E_v + 0,47$  еВ. Енергетичний рівень  $V_{Cd}^-$  не потрапляє у 33 CdTe, а є резонансним і знаходиться на фоні станів валентної

зони. Глибина залягання рівня  $V_{Te}^+$  за даними ЕПР складає  $E_v+0,20$  еВ, одночасно енергетичний рівень  $V_{Te}^{2+}$  повинен знаходитися у глибині валентної зони [102-105]. Методом ЕПР вдалось також визначити положення антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}^{2+}$ , який створює ЛС з  $E=E_c-0,20$  еВ [1, 102-105].

Таким чином, у наш час єдина думка про енергії залягання у 33 CdTe рівнів більшості власних ТД відсутня. У огляді [109], де проведена систематизація новітніх робіт з визначення  $\Delta E_i$  ЛС різної природи, лише методом PICTS, наведено більше ніж 150 енергетичних рівнів. Деяку надію однозначно визначити положення енергій  $\Delta E_i$  цих дефектів дають теоретичні роботи [25-27]. Однак, як видно з табл. 1.3. розрахункові значення енергій ЛС погано корелюють з даними ЕПР [102-105].

#### 1.4.2. Енергетичний спектр ТД у плівках CdTe

Спектр ЛС у плівках телуриду кадмію досліджений у роботах [110-114]. Так у [110] вивчалися рівні ЛС у полікристалічних шарах *n*-CdTe, отриманих методом катодного розпилення. Дослідження проводилося методом термостимульованих струмів, TSC і фотопровідності. Виявлено чотири групи енергетичних рівнів із  $\Delta E_i=0,12; 0,35; 0,47$  і  $0,73$  еВ.

У роботі [111] вивчався спектр ЛС у “сендвіч” структурах Ni/TeO<sub>2</sub>/*n*-CdTe. Дослідження ЛС у плівках, проводилися методом перехідної спектроскопії і фотоємності. Авторами виявлено три донорних рівня з енергіями залягання  $\Delta E_1 = 0,12$  еВ і  $\Delta E_2 = 0,19$  еВ та  $\Delta E_3=0,26$  еВ, а також серія глибоких станів з енергіями фотоіонізації  $0,62; 0,67; 0,73; 0,78; 0,82; 0,88$  і  $0,96$  еВ і термоемісії в інтервалі  $0,35-0,50$  еВ. Знайдені також акцепторні рівні з енергіями  $1,37 (0,03), 1,41 (0,09)$  і  $1,45 (0,005)$  еВ.

За допомогою методу релаксаційної спектроскопії глибоких пасток досліджені в епітаксialьних плівках *n*-CdTe у роботі [112]. Виявлена присутність ЛС з такими енергіями активації –  $0,20; 0,24; 0,36; 0,46$  та  $0,64$  еВ



Як свідчить аналіз літературних даних [110-114], глибина залягання ЛС у монокристалах і плівкових зразках в основному збігається, але для плівок є характерним більш широкий їх спектр і підвищена концентрація. Це обумовлено особливостями структури цих об'єктів та можливістю утворення комплексів власний дефект-залишкова домішка, що вводиться в матеріал в процесі конденсації плівки.

### 1.4.3. Дослідження ЛС у CdTe методом ВАХ СОПЗ

Метод, заснований на аналізі ВАХ у режимі СОПЗ, використовується для дослідження спектра ЛС у CdTe досить часто [115-127]. Це насамперед обумовлено високим питомим опором нелегованих монокристалів і плівок CdTe, що дозволяє легко реалізувати умови, необхідні для спостереження монополярної інжекції. Дослідженню енергетичних рівнів у монокристалах цим методом присвячені роботи [115-119], у той час як автори [122-127] вивчали спектр ЛС у тонких напівпровідникових плівках.

Основні результати цих робіт узагальнені у таблиці 1.4.

Таблиця 1.4

#### ЛС у CdTe, виявлені методом ВАХ СОПЗ

Структура	Провідність	Енергія ЛС $E_t$ , eV	Концентрація ЛС, $N_t$ , $\text{см}^{-3}$	Посилання
Монокристал	n-тип	0,53	$5 \cdot 10^{11}$	[117]
		0,62	$9 \cdot 10^{11}$	
		0,61	$9 \cdot 10^{11}$	[117]
		0,52	$6 \cdot 10^{10}$	
		0,62	$9 \cdot 10^{11}$	[117]
		0,58	$3 \cdot 10^{11}$	
	0,55	$2 \cdot 10^{14}$	[118]	
	p-тип	0,65	$8,5 \cdot 10^{11}$	[121]
		0,65	$10^{11} - 10^{16}$	[116]
		0,40		
0,62 0,98			[115]	
Полі-кристалічні плівки	n-тип	0,57	$6,8 \cdot 10^{12}$	[127]
		0,55	$7 \cdot 10^{15}$	[125]
		0,52-0,62		[126]
	p-тип	0,54	$10^{14}$	[113]

Як свідчить аналіз літературних джерел [115-127], експериментальні дані, що є у теперішній час, не дають достатньо повного уявлення про природу власних та домішкових ТД дефектів у CdTe. Більшість робіт присвячено вивченню ЛС у монокристалах, тоді як плівки CdTe досліджені недостатньо.

### **1.5. Основні термодинамічні процеси при вакуумній конденсації плівок CdTe у КЗО**

При конденсації тонких плівок CdTe у КЗО основними процесами є: випаровування халькогеніду при температурі  $T_e$ , його дисоціація, перенесення пари Cd та  $Te_2$  у робочому об'ємі та їх подальша конденсація на підкладку нагріту до  $T_s$ . Всі ці процеси визначають склад рівноважної пари компонентів з'єднання над підкладкою. Це, у свою чергу, впливає на ансамбль ТД матеріалу та відповідно на електрофізичні властивості плівок.

Особливості механізму та кінетики випаровування CdTe вивчалися у багатьох експериментальних та теоретичних роботах [16, 128-130]. Ці дослідження були направлені на вивчення складу газової фази, встановлення ступеня дисоціації CdTe залежно від  $T_e$  та конгруентності процесу випаровування матеріалу [16]. Залежності тиску насиченої пари сполуки від температури випаровування досліджені у роботах [128-130]. Систематизація термодинамічних параметрів випаровування халькогеніду проведена у [16].

Механізм перенесення пари телуриду кадмію від випарника до підкладки при нанесенні у КЗО визначається співвідношенням довжини вільного пробігу атомів речовини  $\lambda$  при заданому тиску і характерного розміру об'єму  $L_0$ . При  $\lambda \gg L_0$  реалізується режим молекулярного випаровування, а при  $\lambda \ll L_0$  інші механізми перенесення пари.

У ранніх роботах присвячених вивченню термодинамічних процесів, що відбуваються при вирощуванні тонких плівок халькогенідів у закритих об'ємах автори, або взагалі нехтували процесами газоперенесення, або

вважали, що вони відбуваються у режимі молекулярного пучка [131, 132]. У подальших дослідженнях було висунуто припущення, що газоперенесення пари у КЗО необхідно розглядати з використанням газодинамічного підходу [133], коли розглядається макроскопічний рух потоку пари як цілого. Для розрахунків термодинамічних параметрів пари, у цьому випадку, користуються законами збереження енергії, імпульсу, а також рівняннями стану ідеального газу [134-136]. Однак використання великої кількості зведених і нормованих змінних, а також недостатнє підтвердження газодинамічної теорії експериментом ускладнює аналіз результатів та обмежує використання її на практиці. Крім цього у роботі [137] було показано, що при швидкостях газового потоку  $\omega \leq 10 \cdot 10^2$  м/с, які є типовими для КЗО газодинамічний розгляд не доцільний.

Окремо необхідно зупинитися на праці [138], де вивчалася конденсація плівок CdTe з використанням технології “гарячої стінки”. При цьому була врахована можливість одночасного існування у робочій камері дифузійної і конвективної складової потоку пари. У результаті розрахунків одержані залежності швидкості росту плівки від технологічних параметрів вирощування і конструктивних особливостей пристрою. Але використання великої кількості припущень та відсутність розрахунків парціальних тисків компонентів ставлять під сумнів точність отриманих результатів.

Також треба відзначити роботи [139-141] де розглядався процес росту монокристалів у запаяних ампулах та проточних системах, тому що процеси газоперенесення у цих випадках подібні до тих, які відбуваються у КЗО.

Складність вивчення процесів конденсації пари багатоконпонентних напівпровідників на підкладку пояснюється великою кількістю чинників, що впливають на процес росту плівки, а саме, матеріал підкладки, дефектність її поверхні, температура, склад пари, що конденсується та ін. [16]. Зміна одного з перелічених чинників неминуче призводить до зміни параметрів росту плівки, а іноді і механізму утворення зародків сконденсованого матеріалу.

При потраплянні атомів речовини з газової фази на поверхню підкладки з температурою  $T_s$  вони залишаються протягом деякого часу на ній, а потім або конденсуються або десорбуються. При цьому, існує ймовірність поверхневої дифузії частинок. Домінування одного з цих процесів визначається фізико-технологічними умовами одержання плівки [16, 131].

Спроби моделювання процесів конденсації плівок CdTe зіштовхуються зі складністю визначення енергій активацій  $E_a$  - адсорбції,  $E_d$  - десорбції,  $E_i$  - поверхневої дифузії. У роботі [16] була здійснена спроба визначення цих енергій шляхом дослідження експериментальних залежностей  $\lg R_a \cdot 10^3 / T_s$  густини потоку пари  $R_a = R_{a0} \exp(E/kT_s)$ , що конденсується у КЗО на орієнтуючу підкладку. У результаті авторами виявлено декілька термічно активованих процесів з різними енергіями, що супроводжують конденсацію плівок.

У роботі [142] вивчений процес росту плівок CdTe на поверхнях (001) монокристалів. При цьому авторами одержані температурні залежності масових потоків десорбції компонентів сполуки з яких визначені величини енергії активації десорбції атомів Cd та Te. Використовуючи отримані у [142] енергетичні параметри процесів росту авторам дослідження [143] вдалось побудувати кінетичну модель пошарового нарощування плівок CdTe. Значення енергій адсорбції частинок кадмію  $E_{aCd}$ , телуру  $E_{aTe}$  та сполуки  $E_{aCdTe}$  отримані в різних роботах наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Значення енергій адсорбції атомів Cd, Te та молекул CdTe

$E_{aCd}$ , еВ	$E_{aTe}$ , еВ	$E_{aCdTe}$ , еВ	Посилання
0,805	1,045	1,62	[144, 145]
1,0	0,6		[146]
1,55	1,56	1,63	[147]
	0,96		[143]

## Висновки до розділу 1

Проведений аналіз літератури свідчить, що плівки CdTe знайшли широке застосування у багатьох галузях мікро-, опто- та акустoeлектроніки. Разом з тим, для одержання конденсатів з наперед заданими властивостями необхідно вирощувати тонкі шари з програмованим ансамблем ТД.

Для моделювання ансамблю дефектів та керування електрофізичними властивостями монокристалів CdTe у наш час широке розповсюдження набув метод КР. Але у традиційному вигляді цей метод має ряд суттєвих недоліків пов'язаних з апіорністю вибору моделі дефектоутворення, неточністю емпіричного визначення констант рівноваги та ентальпій утворення дефектів. Більш новітній підхід з використанням розрахунків «*ab initio*» має очевидні переваги перед традиційним, але ряд енергетичних параметрів процесів утворення та подальшої іонізації дефектів, які використовуються при таких розрахунках потребують детального аналізу.

Крім того метод КР, як вутрадиційній так і у новітній інтерпретації раніше не використовувався для розрахунків ансамблю ТД у тонких плівках. Тому даний метод потребує суттєвого доопрацювання та адаптування, з метою застосування його для моделювання процесів дефектоутворення, що відбуваються у плівках CdTe одержаних конденсацією у КЗО.

На даний момент автори більшості робіт присвячених вивченню точкових дефектів у плівках CdTe обмежуються експериментальними дослідженнями ЛС у матеріалі при цьому теоретичне обґрунтування отриманих результатів залишається на низькому рівні. Саме тому, побудувати універсальну модель дефектоутворення у матеріалі на даний момент, нажаль, не вдалося. Тоді як, застосування квазіхімічної теорії для моделювання процесів дефектоутворення у тонких плівках та подальше співставлення теоретичної моделі з результатами експериментальних досліджень може значно поглибити уявлення про структуру ТД у тонких шарах CdTe.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіз літератури визначив основний напрямок досліджень дисертаційної роботи:

1. Провести моделювання ансамблю ТД у монокристалах CdTe з використанням традиційного квазіхімічного підходу. При цьому розрахунки виконати для різних моделей дефектоутворення та наборів констант КР, при наближеннях повної рівноваги дефектів та гартування. На основі порівняння отриманих результатів з існуючими експериментальними даними визначити найбільш адекватну модель дефектоутворення у матеріалі. Після відповідного адаптування застосувати розроблені методи для розрахунку ансамблю ТД у плівках CdTe.

2. Провести теоретичне обґрунтування розрахунку ансамблю ТД з використанням параметрів дефектоутворення знайдених з «*ab initio*». З використанням цього підходу розрахувати ансамбль ТД та концентрацію власних носіїв у монокристалах і тонких плівках CdTe.

3. Розробити теоретичну модель процесів газоперенесення та конденсації тонких плівок у КЗО. Використати цю модель для розрахунку ансамблю ТД, концентрації власних носіїв та провідності плівок CdTe, отриманих методом КЗО у різних умовах конденсації.

4. Для перевірки адекватності запропонованих теоретичних підходів, провести порівняння розрахункових результатів з експериментальними, одержаними з аналізу вимірювань електрофізичних параметрів плівок.

З цією метою необхідно:

- розробити методику нанесення структурно досконалих тонких плівок CdTe у КЗО на орієнтуючих та неорієнтуючих підкладках;

- для визначення впливу структурних особливостей плівок на їх електрофізичні параметри, дослідити морфологію та структурні властивості

одержаних зразків, їх хімічний склад залежно від фізико-технологічних умов конденсації;

- дослідити деякі електрофізичні властивості плівок CdTe та визначити параметри рівнів залягання власних дефектів у ЗЗ матеріалу. У подальшому використати ці параметри при моделюванні ансамблю ТД в плівках;

Для вирішення поставлених задач були застосовані експериментальні та теоретичні методи, які представлені у даному розділі.

## **2.1. Обладнання та методика одержання плівок CdTe**

Плівки CdTe, які вивчались у роботі, були одержані у робочому об'ємі стандартної вакуумної установки ВУП-5М (ВАТ "Selmi", м. Суми).

Необхідність одержання плівок CdTe з малим відхиленнями від стехіометрії у добре контрольованих, наближених до термодинамічно рівноважних, умовах обумовила вибір методу випаровування сполуки у КЗО. Використання розроблених на основі квазіхімічного формалізму методів розрахунку ансамблю ТД у тонких плівках халькогенідів можливе за умови існування рівноваги між паровою та твердою фазами. Такі рівноважні умови, при вірному виборі технологічних параметрів конденсації, можна досягти саме у робочій камері КЗО [16, 131, 133].

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  $\sim 10^3$  [16]. Це сприяє зменшенню забруднення плівок CdTe неконтрольованими домішками з залишкової атмосфери вакуумної камери, що в свою чергу дозволяє спростити процедуру ідентифікації ЛС у напівпровідникових шарах та полегшує вивчення власних ТД у матеріалі.

Для конденсації плівок CdTe у КЗО використовувався пристрій, схема якого наведена на рис. 2.1.

Основним конструктивним елементом пристрою є монолітний тигель з кварцу, який має два випарних відсіки: для основної напівпровідникової

речовини - телуриду кадмію (1) і додатковий (2) для співвипаровування компонентів з'єднання - халькогену чи металу (Te, Cd) або легуючого матеріалу. Кожний відсік має ізольований нагрівальний елемент (3–4).

Це дозволяє незалежно змінювати парціальні тиски речовин, які випаровуються, шляхом регулювання величини струму, який протікає через нагрівальний елемент. Відсік для додаткового випаровування металу чи халькогену виконаний у вигляді комірки Кнудсена, що дозволяє досить точно регулювати парціальний тиск речовини, яка випаровується. Кварцовий тигель разом із нагрівачами оточений металевим екраном (5), що запобігає активній теплопередачі між КЗО і об'ємом вакуумної камери. Температура випарників, а також температура підкладки контролюються хромель-алюмінієвими термопарами (6–8) сигнал від яких надходить до мультиметрів АРРА та УТ. Підкладки, на які здійснювалася конденсація плівок телуриду кадмію, закріплюються на мідному тримачі (11) із нагрівальним елементом (10). Градієнт температур уздовж стінок основного випарника, підтримується нагрівачами стінок. Він обирався таким чином, щоб конденсація речовини відбувалася тільки на підкладці, що закриває робочий об'єм тиглю зверху.

Конденсація плівок CdTe здійснювалася у декілька етапів, які більш докладно описані у [148]. Температура підкладки у процесі нанесення плівок варіювалася у широкому інтервалі температур  $T_s=373 - 823$  К. Температура випаровування CdTe змінювалася від  $T_e= 873$  К до 1023 К. Час нанесення плівок складав 5–15 хв. Після закінчення процесу конденсації тримач

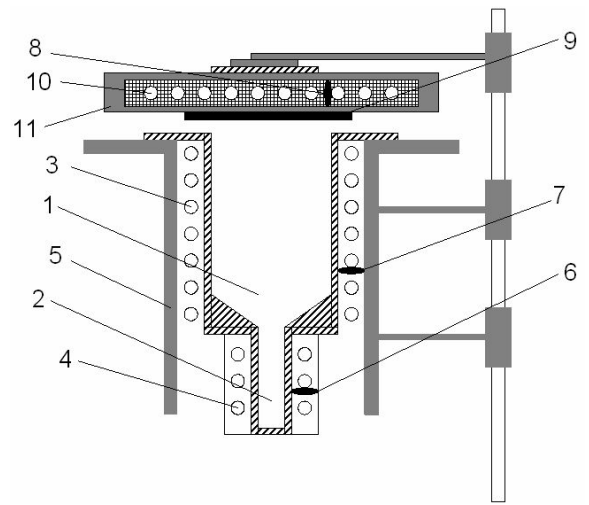


Рис. 2.1. Схема обладнання для синтезу плівок CdTe у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівальні елементи; 5 – тепловий екран; 6-8 – термопари; 9 – підкладка; 10 – нагрівач підкладки; 11 – тримач підкладки



підкладки відводився від тигля, і всі нагрівачі вимикалися. Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалося у вакуумі.

Конденсація плівок проводилася на декілька видів орієнтуючих (слюда,  $BaF_2$ ) та неорієнтуючих (сітал, скло) підкладок. У більшості випадків на неорієнтуючі підкладки наносився підшар молібдену, який узгоджений з CdTe за коефіцієнтом термічного розширення. Іноді використовувалися струмопровідні підшари з інших матеріалів. Тонкий підшар Мо наносився методом електронно-променевого випаровування з використанням стандартного обладнання ВУП-5.

## **2.2. Методики вивчення структурних особливостей конденсатів**

### **2.2.1. Дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу**

Морфологія поверхні сконденсованих плівок CdTe, досліджувалась за допомогою скануючого електронного (PEM-102E), лазерного (KEYENCE VK-9700) і оптичного мікроскопів (МІМ-7), при різних величинах збільшення. Шорсткість конденсатів визначалась методом інтерферометрії зі зміщеною фазою, у результаті будувались профілограми поверхні плівок. Подальше знаходження середнього арифметичного відхилення профілю поверхні  $R_a$  проводилося у відповідності до стандарту ISO/R 468 [149].

Механізм росту і товщина плівок ( $l$ ) CdTe визначались методом фрактографії шляхом фотографування поверхні сколу плівки. Середній розмір зерен ( $d$ ) у плівках CdTe розраховувався методом Джефріса [150],

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 як з поверхні росту, так із поверхні, що прилягала до

підкладки. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалися співвідношення наведені у [18, 32].

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

### 2.2.2. Методика рентгеноструктурних досліджень

Фазовий склад та структурні характеристики плівок CdTe вивчалися методом рентгенографії. Вивчення зразків проводилося на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-4-07 у Ni-фільтрованому  $K_\alpha$  випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки:  $U=30$  кВ,  $I=20$  мА. Запис дифрактометричних спектрів виконувався за допомогою автоматизованої системи реєстрації спектрів безпосередньо на ЕОМ. При поточковій реєстрації величина експозиції визначалась часом набору у кожній точці не менш ніж 100 імпульсів, що відповідало відносній похибці при вимірюваннях загального числа імпульсів  $\sim 3\%$  при апаратній нестабільності 0,7 – 0,3%. Дифрактограми від плівок CdTe одержували в інтервалі кутів  $2\theta$  від  $16^0-20^0$  до  $65^0-80^0$ . При дослідженнях використовувалось фокусування рентгенівського випромінювання за Бреггом – Брентано. Криві нормувалися на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Ідентифікація фазового складу плівок виконувалась шляхом співставлення міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей відбивань від дослідженого зразка і еталона за довідником [151, 152].

Текстура плівок оцінювалась за методом Харріса [153], який особливо зручний при дослідженні плоских зразків з віссю текстури, що орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полюсна густина та орієнтаційний фактор визначалися за методикою наведеною у [154]. В якості еталону не текстурованого зразка використовувався порошок CdTe.

Прецизійне визначення періоду кристалічної ґратки матеріалу здійснювалося за допомогою екстраполяційних методів Бредлі-Джея та Нельсона-Рілі [152, 154]. 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 визначити період ґратки матеріалу.

Рентгенографічний метод був також застосований для визначення середнього розміру  $L$  областей когерентного розсіювання та рівня мікродеформацій  $\varepsilon$  у тонких плівках CdTe за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення дифракційного розширення, обумовленого фізичними ( $\beta$ ) та інструментальними ( $b$ ) ефектами використані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гаусом [153, 154]. Подальше розділення вкладів від дисперсності ОКР та мікродеформацій проводилося графічним методом Холла, оскільки вони по різному залежать від кута дифракції. Відповідно будувалися графіки у координатах  $\beta \cos \theta / \lambda - 4 \sin \theta / \lambda$  та  $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$ . Перетин прямих з віссю  $y$  дозволяє знайти  $1/L$  у випадку апроксимації Коші та  $1/L^2$  - апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих визначається рівнем мікродеформацій  $\varepsilon$  у плівках [155].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок CdTe 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 CdTe. Для врахування внеску у розмиття рентгенівської лінії інструментального ефекту, вимірювалася ширина  $b$  відповідних відбивань еталону. В якості еталону використана відпалена шихта телуриду кадмію.

Крім цього мікродеформації та розміри ОКР у плівках знаходилися методом апроксимації з обробкою рентгенівської лінії потрійною згорткою [153, 156]. Хоча потрійна згортка не виражається простим чином можна

знайти зв'язок між  $\beta$ ,  $\beta_\varepsilon$ ,  $\beta_L$ . Тоді параметри субструктури плівок можуть бути знайдені згідно виразів [156]:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.1)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg\theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.2)$$

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

$\theta_1$  та  $\theta_2$  - дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

$B_i$ ,  $b_i$ ,  $\beta_i$  - вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Всі процедури обробки профілю ліній: вилучення фону, згладжування, розділення  $K_\alpha$  дублету проводилося з використанням штатного програмного забезпечення дифрактометра.

Відомо, що за величиною мікродеформацій  $\varepsilon$  та розміром ОКР  $L$  можна зробити оцінку середньої густини дислокацій у плівках CdTe.

Усереднена за зразком густина дислокацій, що утворюють межі згідно з [157] дорівнює:

$$\rho_L = \frac{3n_d}{L^2}, \quad (2.3)$$

де  $n_d$  – число дислокацій на кожній з шести граней блоку.

Якщо дислокації розташовані переважно в об'ємі субзерен їх густину отримаємо з виразу [157]:

$$\rho_\varepsilon = \frac{K_\varepsilon}{F} \left( \frac{2\varepsilon}{b} \right)^2, \quad (2.4)$$

де  $2\varepsilon$  - ширина розподілу мікродеформацій;

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

$b$  – модуль вектора Бюргерса;

$K_\varepsilon$  – константа, що залежить від виду розподілу мікродеформацій.

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

Прийнявши  $n_d = F = 1$  за співвідношеннями (2.3), (2.4) можна оцінити нижню межу  $\rho_L$  та верхню межу  $\rho_\varepsilon$ .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [158]:

$$\rho = \left( \frac{3n_d K}{F} \right)^{1/2} \frac{\varepsilon}{bL}. \quad (2.5)$$

У відсутності помітної полігонізації та при однаковій відстані між дислокаціями можна прийняти  $n_d \sim F$ ,  $b = d_0$ ,  $K = 4$ , де  $d_0$  - період ґратки матеріалу у відповідному напрямі. Тоді отримаємо вираз придатний для розрахунків усередненої густини дислокацій у плівка:

$$\rho = \frac{\sqrt{12}\varepsilon}{dL}. \quad (2.6)$$

Таким чином співвідношення (2.3) –(2.6) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій в плівках CdTe.

### 2.3. Методика електровимірювань

У роботі досліджувалися темнові ВАХ при різних температурах, а також залежності провідності ( $\sigma$ ) плівок CdTe від температури.

Вимірювання ВАХ та  $\sigma$ - $T$  залежностей проводились в основному у структурах типу "сендвич", іноді застосовувалися планарні структури. В

якості нижніх струмознімальних контактів, на які безпосередньо конденсувалася плівка, використовувались металізовані молібденом підкладки з ситалу або іншого матеріалу. Верхніми струмознімальними контактами слугували плівкові електроди з In або Ag отримані вакуумною конденсацією з використанням змінних масок. Контакти до напівпровідникових шарів наносилися безпосередньо після осадження плівок CdTe, після чого, багат шарові структури відпалювалися у вакуумі при  $T=423-473$  К протягом 10-15 хвилин. Проведення відпалу забезпечувало дифузію матеріалу контактів у верхній шар плівки та сприяло створенню омичного контакту до напівпровідника.

Вибір матеріалів електродів був обумовлений тим, що In забезпечує гарний інжектуючий контакт до CdTe *n*-типу, а Ag може бути використаний для одержання омичного контакту до високоомного *p*-CdTe [159].

Оскільки нелеговані плівки CdTe мали високий питомий електроопір  $\rho \approx 10^7-10^{10}$  Ом·см, визначення типу провідності напівпровідникового матеріалу методами термо ЕРС і ефекту Холу було ускладнено. У зв'язку з цим тип провідності досліджуваних напівпровідникових шарів визначалась за виглядом ВАХ сендвіч- структур із верхніми металічними електродами з In або Ag [159].

У більшості випадків дослідження темнових ВАХ і  $\sigma - T$  залежностей проводилось у вакуумі при тиску залишкових газів  $\sim 10^{-3}$  Па з допомогою комплексу апаратури блок-схема якого наведена на рис.2.2а за стандартною методикою [160].

Розглянемо більш докладно схему електровимірювань (рис. 2.2 б). Живлення електричної схеми здійснювалося від джерела стабілізованої напруги БП, що забезпечувало можливість точного та плавного регулювання напруги від  $U_1=0,1$  до  $U_2=120$  В. Сила струму, що протікав через зразок в інтервалі  $I=(10^{-7} - 10^{-2})$  А вимірювалася цифровим приладом В7-35.

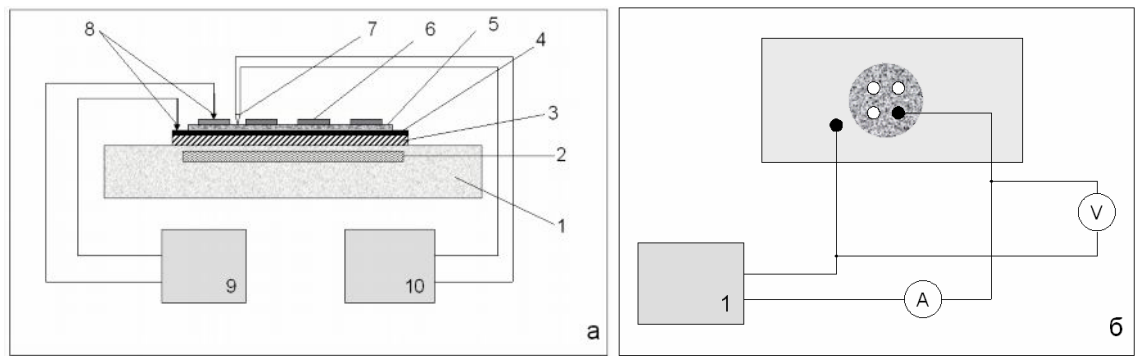


Рис. 2.2. Блок-схема комплексу апаратури (а) та схема електровимірювання (б), що використовувалася при дослідженні ВАХ напівпровідникових плівок: 1 – тримач нагрівального елемента; 2 – нагрівач; 3 – підкладка з ситалу; 4 – прошарок металу (нижній контакт з Мо); 5 – плівка CdTe; 6 – верхній струмознімальний контакт (In, Ag); 7 – верхній контакт; 8 – електроди; 9 – блок електровимірювання; 10 – блок вимірювання температури; 1 б – стабілізований блок живлення

Падіння напруги на зразку знаходилось за допомогою вольтамперметра АРРА. Схема електровимірювань, що використовувалась, передбачала можливість включення послідовно зі зразком магазину баластових опорів  $M_{R6}$  із набором  $R_6$  від 0,1 до  $1 \cdot 10^5$  Ом. Це дозволяло обмежувати струм у колі і запобігати переключенню зразків у низькоомний стан з наступним їх руйнуванням.

Температура зразка при електровимірюваннях контролювалася прижимною хромель-алюмелієвою термопарою. Індикація температури здійснювалася цифровим приладом UT-70.

#### 2.4. Ідентифікація механізму зарядоперенесення в досліджуваних структурах

У роботі визначення механізму зарядоперенесення, який обумовлює протікання наскрізного струму через багатошарові системи на основі плівок CdTe здійснювалося за допомогою методу диференціальної спектроскопії, розробленого у рамках узагальненої теорії інжекційно-контактних явищ у

напівпровідниках [127, 161-163]. 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.

Розглядаючи апроксимацію залежності  $I(U)$  для випадку високої напруженості поля, автори [161-163] одержали для цієї області ступінь ВАХ у подвійному логарифмічному масштабі у вигляді:

$$\lg(\eta/l_\eta) \sim l_\eta \lg(U/U_\infty). \quad (2.7)$$

Із цього виразу витікає формула для високовольтової асимптотики  $\eta$ :

$$l_\eta = \left. \frac{d \lg \eta}{d \lg U} \right|_{\eta \rightarrow \infty}, \quad U = U(\eta = |l_\eta|). \quad (2.8)$$

Фактично це означає, що у координатах  $\lg \eta - \lg U$  усі високопольові механізми будуть апроксимуватися лінійною залежністю зі значеннями  $l_\eta$  наведеними у роботі [162]. Виникає можливість ідентифікувати відповідні високовольтові механізми серед інших, а також у деяких випадках одночасно визначити їх тип.

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

Співвідношення для визначення коефіцієнта  $Q$  одержано в [148] і має вигляд:

$$Q = \frac{\mu \varepsilon_0 U^2}{j l^3} \frac{(2\eta - 1)^2 (\eta - 1)(1 + B)}{\eta^3}, \quad (2.9)$$



де  $B$  деякий параметр, який залежить від другої похідної  $j(U)$ ,  $j$  - густина струму;  $\varepsilon_0$  - діелектрична стала.

У точках екстремумів ( $\eta_{ext}$ ) на залежності  $\eta - lgU$  це співвідношення спрощується і приймає вигляд, наведений у [127]

$$Q_{ext} = \frac{\mu\varepsilon\varepsilon_0 U^2}{jl^3} \frac{(2\eta - 1)^2 (\eta - 1)}{\eta^3}. \quad (2.10)$$

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 [127] 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 33 напівпровідника. У результаті було встановлено, що коефіцієнт  $Q_{ext}$ , суттєвим чином залежить від механізму зарядоперенесення у 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 [161], 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 у системах із шаром CdTe, були отримані нами шляхом чисельного диференціювання ВАХ у кожній експериментальній точці за допомогою ЕОМ. У програмі також було передбачене обчислення коефіцієнта дискримінації  $Q_{ext}$  у точках екстремуму залежності  $\eta - lgU$ .

## 2.5. Визначення параметрів локалізованих центрів у плівках CdTe

При реалізації у досліджуваних плівках режиму СОПЗ з використанням традиційних підходів [148, 164, 165] та методом ІС визначався енергетичний розподіл глибоких пасток у плівках CdTe. Основні співвідношення методу ІС одержані в [148, 166-168] і мають вигляд

$$n_{jL} = \frac{\eta}{2\eta-1} \frac{jL}{e\mu U}, \quad (2.11)$$

$$n_{sL} = \frac{\rho_L}{e} = \frac{2\eta-1}{\eta} \frac{\eta-1}{\eta} \left[ 1 - \frac{\eta'}{\eta(2\eta-1)(\eta-1)} \right] \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{eL^2}, \quad (2.12)$$

де  $U$  – зовнішня напруга;  $e$  – заряд електрона;  $\mu$  – рухливість носіїв заряду в матеріалі;  $n_{jL}$  – концентрація вільних носіїв при інжекції на аноді (у подальшому індекс  $L$  у співвідношеннях будемо опускали);  $n_{sL}$  – фактична концентрація носіїв, що захоплені у пастки біля аноду;  $\rho_L$  – 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.

$$E_F = kT \ln \frac{N_{c(v)} e \mu}{L} + kT \ln \frac{j}{U} + kT \ln \frac{\eta}{2\eta-1}, \quad (2.13)$$

де  $E_F$  – положення квазірівня Фермі при інжекції;  $T$  – температура вимірювання;  $N_{c(v)}$  – ефективна густина вільних станів у зоні провідності (валентній зоні) матеріалу.

Функцію розподілу носіїв заряду, локалізованих на глибоких центрах, одержимо шляхом диференціювання співвідношення (2.12) за енергією [148]

$$\frac{dn_s}{dE_F} = \frac{1}{kT} \frac{2\eta-1}{\eta} \left\{ 1 + \frac{3(\eta-1)\eta\eta' - \eta\eta'' + 3\eta'^2}{\eta^2[(2\eta-1)(\eta-1) - \eta'/2]} \right\} \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U}{eL^2}. \quad (2.14)$$

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 ( $\Delta E_t$ ) і концентрації ( $N_t$ ) [148]. При високих температурах функцію  $h(E)$  можна знайти із згортки:

$$\frac{dn_s}{dE_F} = \int_E h(E) \frac{df(E - E_F)}{d(E - E_F)} dE, \quad (2.15)$$

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

Спільне розв'язання рівнянь (2.13), (2.14) та (2.15) 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 сплайна, що апроксимує експериментальні ВАХ СОПЗ, диференціювання його у вузлах з подальшим знаходженням функції  $h(E)$  із згортки (2.15).

### 2.3. Методика розрахунку концентрацій ТД у монокристалах та плівках CdTe

Розробка методики розрахунку ансамблю ТД у плівках CdTe проводилася наступним чином:

1. На першому етапі у рамках класичної квазіхімічної теорії [18], з використанням декількох найбільш широко вживаних моделей дефектоутворення та різних наборів констант КР здійснювався розрахунок концентрації власних дефектів та холівської концентрації носіїв заряду у монокристалах CdTe. Також розроблялась універсальна модель, що враховує найбільш повний спектр ТД у матеріалі.

Реакції дефектоутворення записувались у стандартному вигляді [17, 18, 32]. Константи КР були взяті з літературних джерел [18, 21, 51] та розраховувались самостійно на основі відомих методик [18] з використанням діаграм стану матеріалу [1, 18, 30]. Кількість реакцій визначалась моделями дефектоутворення [17, 18].

Реакції дефектоутворення та рівняння електронейтральності об'єднувались у систему нелінійних рівняння. Система аналітично зводилась до співвідношення виду:

$$A \cdot n^4 + B \cdot n^3 - C \cdot n - 2 \cdot D = 0, \quad (2.16)$$

де  $A, B, C, D$  – сталі, які включають константи КР та парціальні тиски компонентів сполуки.

В подальшому рівняння (2.16) розв'язувалось чисельно.

2. Після чого проводилось порівняння результатів моделювання з експериментальними даними з дослідження електрофізичних властивостей монокристалів та обиралась найбільш адекватна модель дефектоутворення з відповідним набором констант.

3) З використанням апробованих моделей дефектоутворення та констант КР проводився розрахунок ансамблю ТД у тонких плівках CdTe. Для чого система КР доповнювалась рівнянням дисоціації матеріалу та реакцією що описує рівновагу дефектів з рівноважною парою телуру.

4) Розроблялась методика розрахунку концентрацій ТД у монокристалах CdTe із застосуванням новітнього підходу, який передбачає

використання параметрів дефектоутворення розрахованих „з перших принципів” . Після отримання і аналізу базових співвідношень виду (1.1)-(1.3) вони об’єднувались у систему нелінійних рівнянь, при цьому набори параметрів дефектоутворення були взяті з робіт [21-27]. Розв’язання системи проводилося чисельно.

Шляхом порівняння результатів розрахунків з існуючими експериментальними даними визначались найбільш адекватний набір параметрів дефектоутворення.

5. У подальшому проводилась адаптація розроблених алгоритмів для випадку розрахунки концентрацій ТД у тонких плівок CdTe.

6. Для більш коректного порівняння результатів розрахунків та експериментальних даних, на основі теорії газоперенесення [138] та конденсації [16, 131], розроблялась методика розрахунку парціальних тисків компонентів сполуки у робочій камері КЗО

7. Проводилась перевірка адекватності отриманих результатів шляхом порівняння розрахунків з експериментальними даними з вимірювання структурних та електрофізичних характеристик плівок.

## РОЗДІЛ 3

### СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК CdTe

#### 3.1. Морфологія поверхні та структура моно- та полікристалічних плівок CdTe [169-171]

У більшості випадків до структури тонких плівок CdTe для використання у різноманітних приладах пред'являються жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну стовпчасту структуру з низьким рівнем мікротамакронапружень, дефектів пакування, двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією. Однак, велика кількість досліджень, присвячених вивченню структурних властивостей таких плівок свідчить, що шарам CdTe властиві специфічні особливості, запобігання або усунення яких є складною технологічною проблемою. До них відносяться: співіснування двох поліморфних модифікацій з'єднання (сфалерит та вюрцит), шарувата морфологія кристалічних зерен, висока концентрація двійників та ДП, високий рівень макро- та мікродеформацій, схильність до утворення аномальних аксіальних текстур та ін. [172-173]. Ці структурні особливості шарів в кінцевому результаті визначають їх ансамбль ТД, оптичні та електрофізичні характеристики, і тому повинні контролюватися.

Необхідно відмітити, що для перевірки результатів моделювання ансамблю ТД у телуриді кадмію, вимірювання електричних характеристик шарів необхідно проводити на структурнодосконалих зразках, вплив протяжних дефектів в яких мінімальний.

Плівки CdTe для дослідження електрофізичних властивостей одержувалися нами методом КЗО як на неорієнтованих (полікристалічних або аморфних) так і орієнтованих (монокристалічних) підкладках. В якості перших використовувалися скло, ситал та ситал з підшаром молібдену. Всі ці матеріали добре узгоджені за коефіцієнтом лінійного розширення з CdTe, у результаті у багат шарових структурах не виникають термічні напруження і шари телуриду кадмію мають хорошу адгезію до підкладки.

В якості орієнтуючих підкладок застосовані монокристалічні підкладки з слюди (мусковіт) та  $\text{BaF}_2$  (фірми CrysTec (Німеччина)). Останній матеріал має період ґратки ( $a=0,6196$  нм), досить близький до періоду ґратки телуриду кадмію і тому, як і слюда [16], часто використовується для вирощування епітаксіальних плівок халькогеніду [174-175].

У результаті металографічних, електронномікроскопічних і рентгеноструктурних досліджень [169-171] було встановлено, що структурні особливості тонких плівок  $\text{CdTe}$  визначаються механізмом їх росту. У випадку використання неорієнтуючих підкладок, відбувається утворення дрібнокристалічного перехідного шару з наступним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно підкладці. Одночасно відбувається процес вторинного зародкоутворення на поверхні кристалітів, що знаходяться у стадії росту (рис.3.1 б). У результаті в низькотемпературній області ( $T_s < 573 - 623$  К) при збільшенні товщини тонких плівок та температури підкладки відбувається лише слабке зростання розмірів кристалітів, а самі зерна набувають форму, близьку до рівноосної (рис.3.1 а, б). Для таких плівок є характерною дрібнодисперсна структура з середнім розміром зерен  $d \leq 0,1$  мкм. Одночасно на поверхні плівки спостерігаються зерна різних фракцій, як зовсім мілкі так і крупніші (рис.3.1 а).

При підвищенні  $T_s$  механізм росту змінювався і плівки мали стовпчасту структуру (рис.3.1 г). При цьому розмір зародків халькогеніду на поверхні підкладки суттєво збільшується. В результаті зі збільшенням товщини конденсату розміри кристалітів у площині плівки суттєво зростають, зерна стають близькими за розміром та отримують огранку, формується яскраво виражена текстура росту (рис. 3.1 в, д). При однаковій  $l$  діаметр стовпчастих зерен визначається режимами конденсації. Електронномікроскопічні знімки поверхні плівок  $\text{CdTe}$ , що одержані в різних умовах нанесення, наведені на рис. 3.2. Добре видно, що найбільш суттєве зростання розмірів зерна у плівках має місце при  $T_s > 673-698$  К.

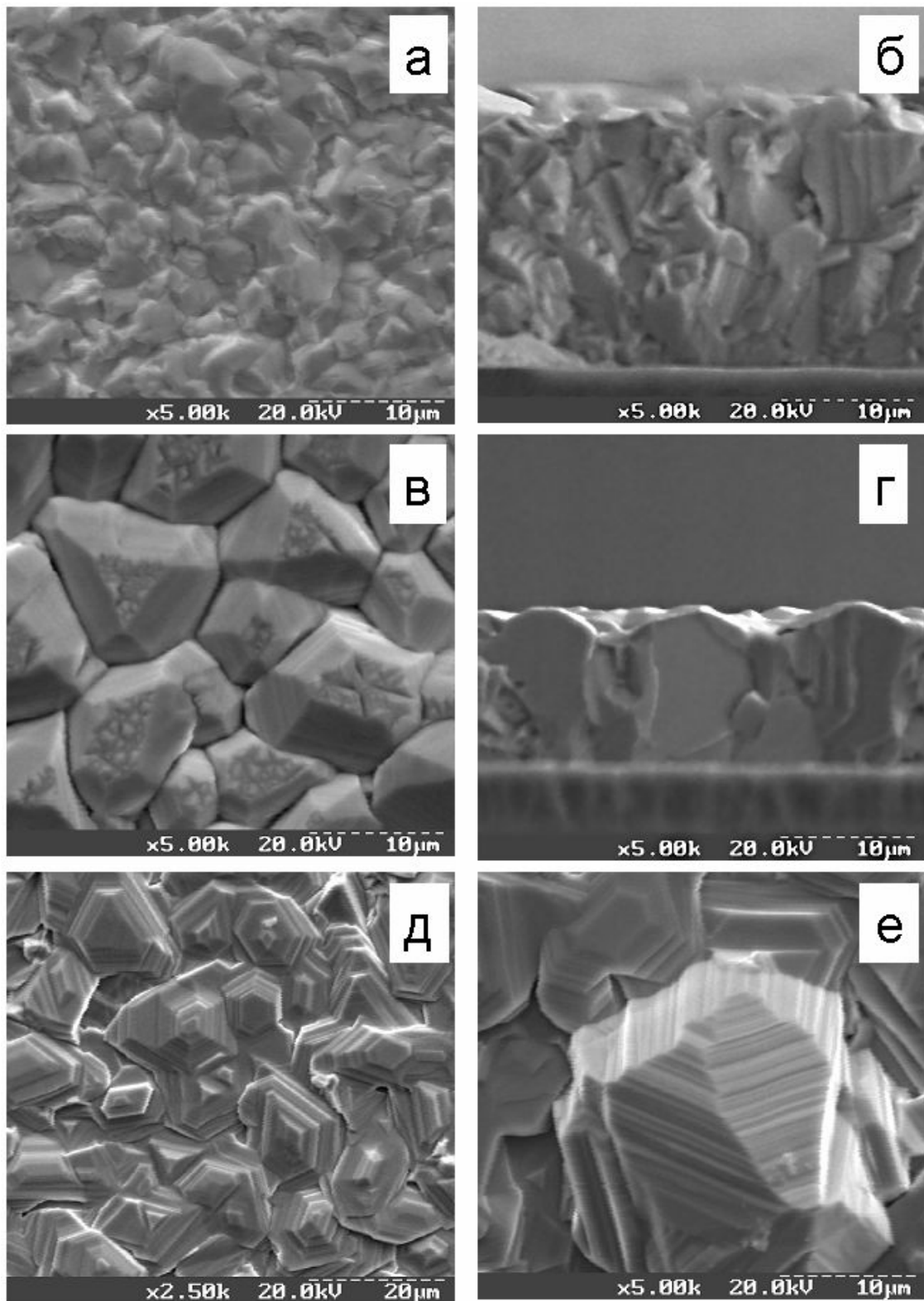


Рис. 3.1. Електронномікроскопічні знімки поверхні плівок CdTe, отриманих на неорієнтованих підкладках при різних режимах конденсації:  $T_e=893$  К;  $T_s=698$  К (а);  $T_s=798$  (в);  $T_s=823$  (д, е) та їх фрактографи (б, г); ДП та двійники на грані кристаліту (е)



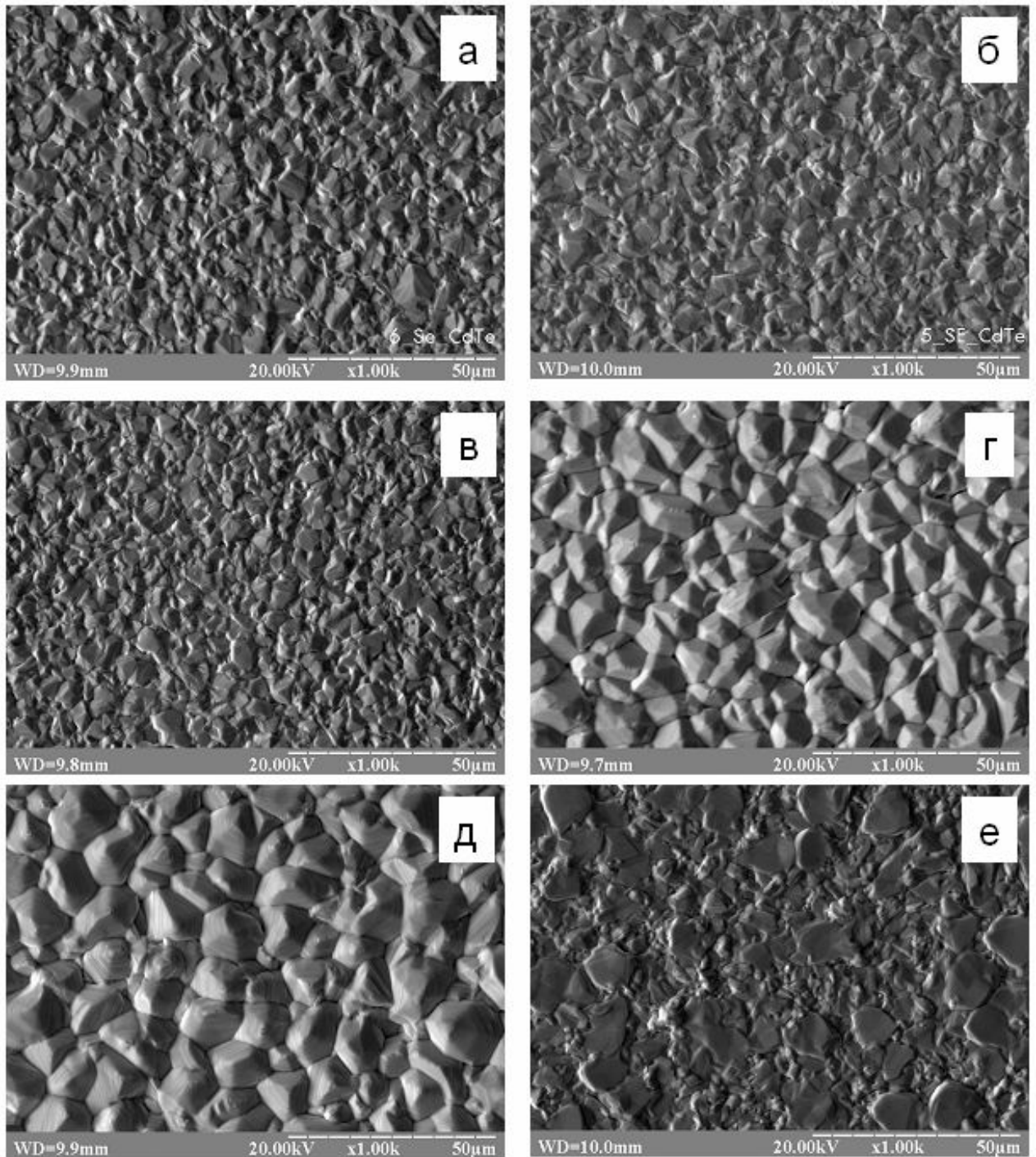


Рис. 3.2. Електронномікроскопічні знімки поверхні плівок CdTe ( $l \sim 10$  мкм) отриманих при різних температурах підкладки:  $T_e = 893$  К;  $T_s = 698$  К (а),  $T_s = 723$  К (б),  $T_s = 748$  К (в),  $T_s = 773$  К (г),  $T_s = 798$  К (д),  $T_s = 823$  К (е). Середній розмір кристалітів  $d$  у площині плівки збільшується від 4 мкм до 13 мкм.

Як показали розрахунки за методикою Джефріса при цьому розмір зерна у площині плівки збільшується від  $d=4$  мкм ( $T_s=698$  К) до  $d=13$  мкм ( $T_s=823$  К). Це обумовлено швидким зменшенням пересичення пари при конденсації плівок у КЗО у високотемпературній області, коли  $\Delta T=T_e-T_s$  мале [16]. Особливо яскраво стовбчаста структура була виражена у плівках, одержаних в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних ( $T_s =773-823$  К,  $\Delta T<50$  К). Такі шари були практично моноблочними за товщиною (рис. 3.1 г). Розмір зерна у полікристалічних шарах зі стовбчастою структурою, одержаних при цих температурах, складав  $d\sim(0,8-1,5)l$ . При цьому впливу матеріалу підкладки на розмір зерна не виявлено.

На поверхні плівок отриманих у рівноважних умовах, часто спостерігалися піраміди росту (рис. 3.1 в, д), які є характерним дефектом для епітаксialьних плівок, одержаних у КЗО на монокристалічних підкладках (рис.3.4, рис.3.5). Оскільки розмір зерен у таких плівках сягав  $d=(15-20)$  мкм при  $l\sim 10$  мкм, у межах одного зерна спостерігалось декілька пірамід орієнтованих упорядковано відносно одна одної (3.1 д). На торцях кристалітів спостерігалися ДП та двійники (3.1 е). При температурах  $T_s>823$  К відбувалося травлення поверхні плівок внаслідок реєвипаровування матеріалу конденсату (рис. 3.1 в, рис. 3.2, е). При подальшому зростанні температури підкладки ( $T_s>823-848$  К) плівки спочатку ставали острівцевими, а вище деякої критичної температури конденсація напівпровідникового матеріалу на підкладку не відбувалася.

У результаті вивчення рельєфу плівок CdTe (рис.3.3) встановлено, що середнє арифметичне відхилення профілю їх поверхні  $R_a$  зростає від 0,93 до 1,41 мкм при підвищенні  $T_s$  від 423 до 823 К. Це пов'язано зі збільшенням розміру зерен плівок при наближенні режимів нанесення до термодинамічно рівноважних та виникненням пірамід росту. Особливо швидке зростання шорсткості поверхні плівок спостерігалось при переході від пошарового до стовпчастого механізму їх росту.

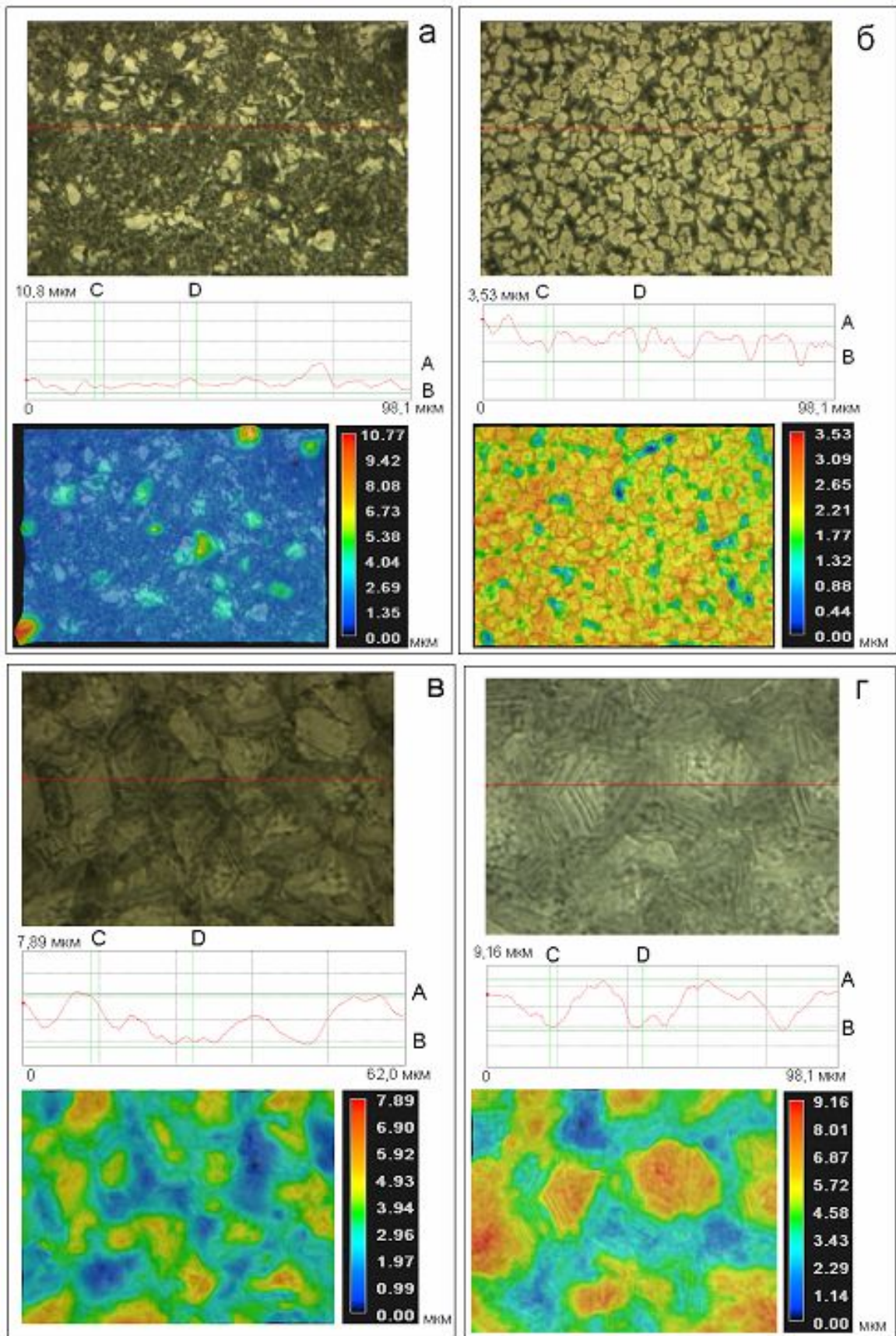


Рис. 3.3. Оптичні знімки поверхні плівок CdTe отриманих при різних температурах підкладки та їх профілограми:  $T_e=893$  К;  $T_s=423$  К (а),  $T_s=523$  К (б),  $T_s=623$  К (в),  $T_s=723$  К (г)

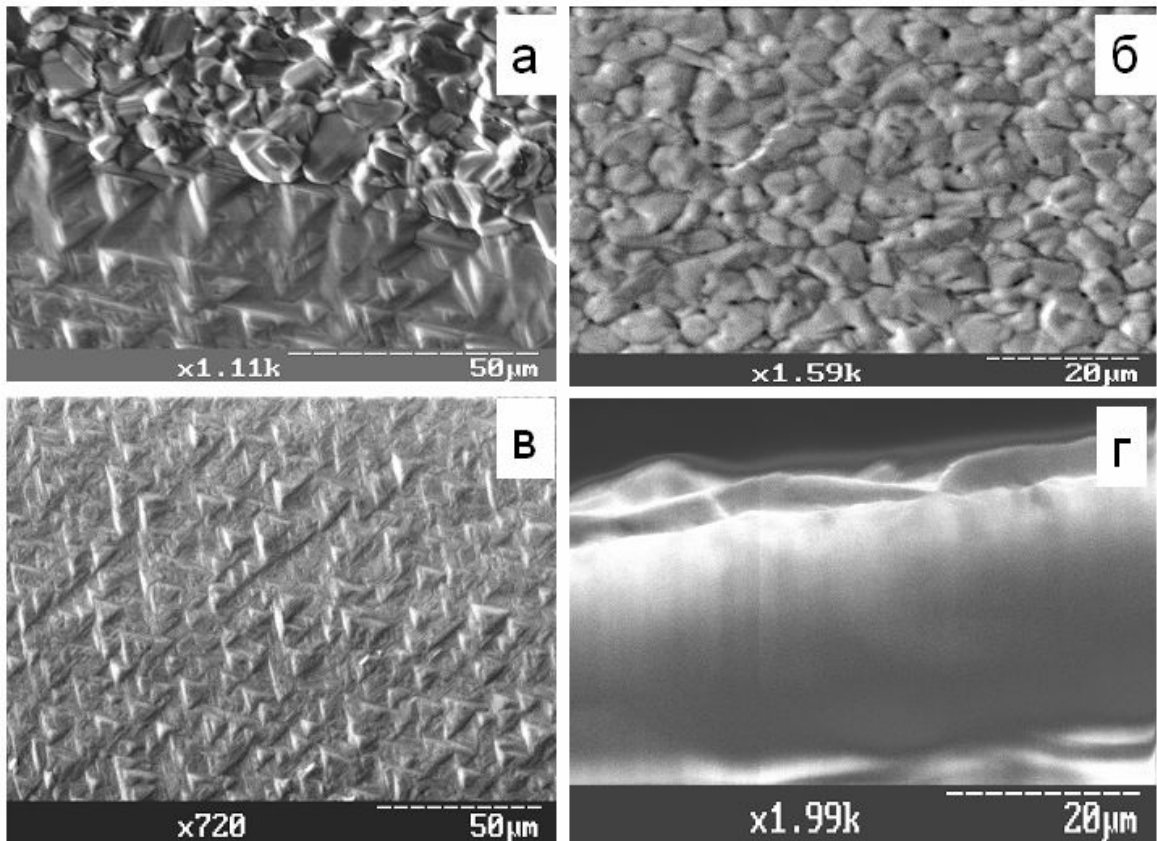


Рис. 3.4. Мікроструктура плівки CdTe ( $T_s=798$  К,  $T_e=893$  К) на межі розділу монокристалічної та полікристалічної підкладки (а); мікроструктура полікристалічної плівки CdTe (б); мікроструктура епітаксiальної плівки CdTe на BaF<sub>2</sub> (в): фрактограма епітаксiальної плівки з  $l=25$  мкм (г)

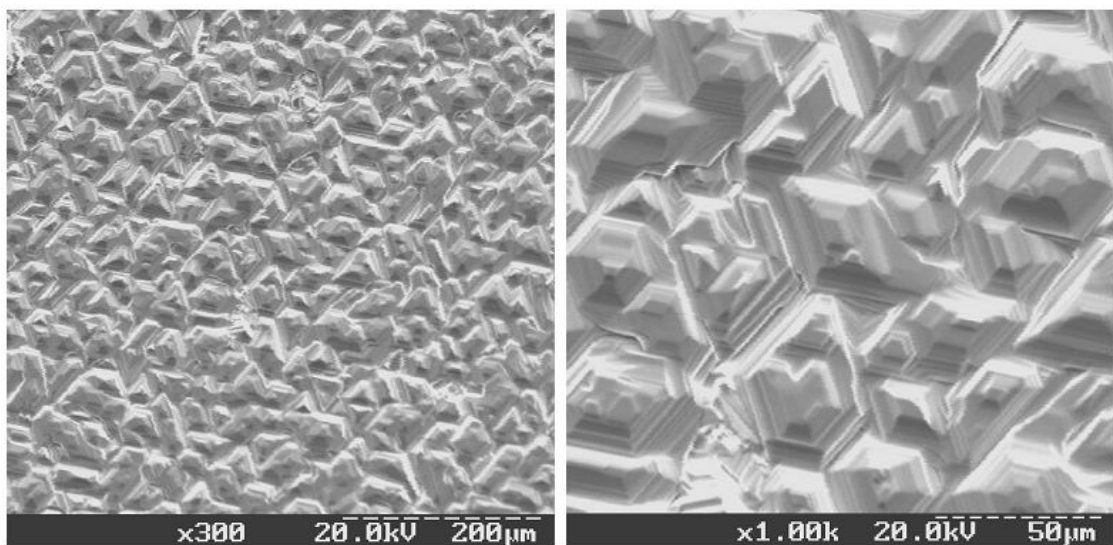


Рис. 3.5. Електронномікроскопічні знімки поверхні плівки CdTe отриманої на слюді при  $T_s=800$  К,  $T_e=895$  К

У випадку використання підкладок з ВаF<sub>2</sub> та слюди при низьких температурах конденсації ( $T_s < 473\text{--}523$  К) на них росли полікристалічні шари, розмір зерна яких практично не відрізнявся від  $d$  конденсатів одержаних на неорієнтованих підкладках. При більш високих температурах починався орієнтований ріст плівок. Це проявлялося у тому, що середній розмір зерен у плівках суттєво збільшувався порівняння з плівками отриманими на неорієнтованих підкладках. Нарешті при  $T_s > 573\text{--}623$  К починали рости епітаксіальні плівки CdTe.

Типовий електронномікроскопічний знімок поверхні шару CdTe сконденсованого на підкладку з ВаF<sub>2</sub> наведений на рис. 3.4. На частину підкладки перед конденсацією був нанесений полікристалічний підшар срібла. Відповідно в однакових режимах були отримані плівки CdTe як на орієнтованій так і неорієнтованій підкладці. Як видно з рис.3.4 б плівка, отримана на підшарі срібла є полікристалічною ( $d \sim 5,3$  мкм), в той час як на підкладці з ВаF<sub>2</sub> росли монокристалічні шари. Фрактограма монокристалічної плівки наведена на рис. 3.4 г. На поверхні таких шарів спостерігалися фігури росту – орієнтовані трикутні піраміди з розміром 8-10 мкм (рис. 3.4 а, в). Розмір фігур росту визначався товщиною плівки та режимами конденсації. При збільшенні цих параметрів він зростає. Необхідно відмітити, що плівки CdTe отримані на ВаF<sub>2</sub> мали високий рівень термічних макронапружень. Особливо це стосується шарів нанесених при високих температурах підкладки  $T_s > 673\text{--}723$  К. Такі плівки після винесення з вакуумної камери іноді відшаровувалися від підкладки та розсипалися. Це, очевидно, відбувається внаслідок суттєвої різниці коефіцієнтів термічного розширення CdTe ( $\alpha_0 = (5\text{--}5,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) та ВаF<sub>2</sub> ( $\alpha_0 = (16,5\text{--}19,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Подібні закономірності росту мали місце і при конденсації плівок телуриду кадмію на підкладки з слюди. Типовий електронномікроскопічний знімок поверхні такої плівки представлений на рис.3.5. На поверхні плівок спостерігалися фігури росту різної форми: від трикутної до шестикутної і більш складної, розмір яких визначався режимами конденсації.

Добре відомо, що часто плівки CdTe, отримані різними методами, є поліморфними та містять як кубічну, так і гексагональну фази [16, 172, 173]. Тому нами проводився фазовий аналіз матеріалу тонких шарів, отриманих на неорієнтованих підкладках.

Дифрактограми від плівок CdTe нанесених при різних  $T_s$ , представлені на рис. 3.6. Приклад проведення фазового аналізу однієї з плівок, отриманої при низьких температурах підкладки, наведений у таблиці 3.1. На дифрактограмах, як правило, фіксувалися рефлекси на кутах  $2\theta = 23,8^\circ$ ;  $39,3^\circ$ ;  $46,4^\circ$ ;  $62,4^\circ$  і т. ін. від кубічної фази. У ряді випадків спостерігалися також слабкі надструктурні лінії (200) та (222). При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків є піки (111), що свідчить про наявність у плівках яскраво вираженої текстури росту [111].

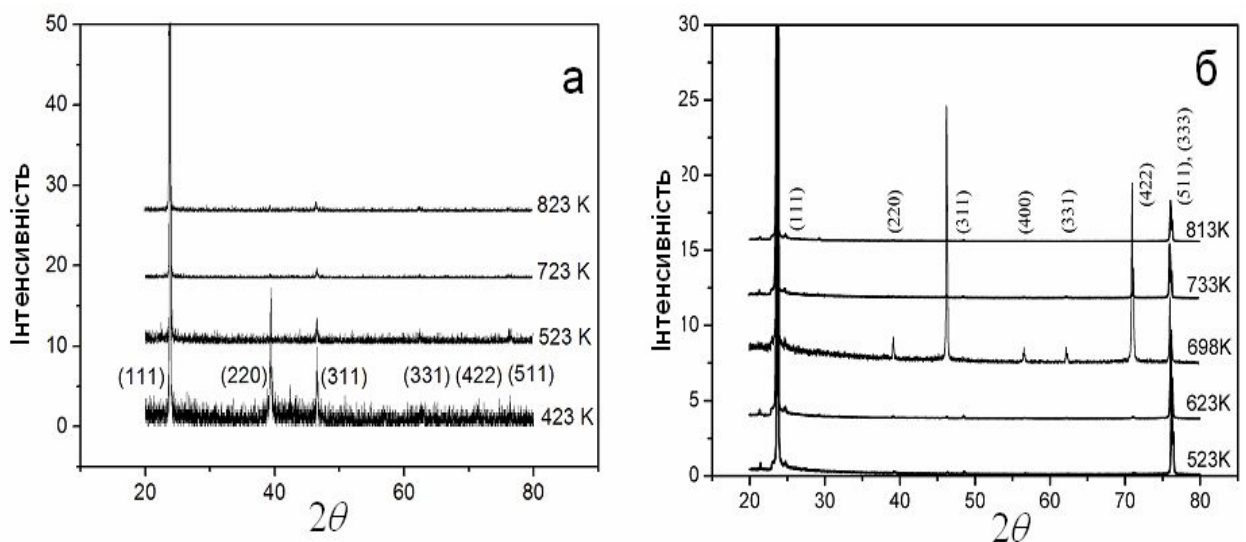


Рис. 3.6. Дифрактограми плівок CdTe отриманих при різних  $T_s$ . Вимірювання проведено на дифрактометрі Simens D 5000 (а); вимірювання проведено на дифрактометрі ДРОН–4-07 (б).

Це було підтверджено шляхом розрахунків за методом Харріса. У тонких плівках CdTe виявлена аксіальна текстура росту [111], досконалість якої збільшується при зростанні товщини шарів та залежить від їх режимів конденсації. При збільшенні  $T_s$  досконалість текстури спочатку зростає, а потім при температурах близьких до критичної знижується до статистичних значень [169-171].

Таблиця 3.1

## Фазовий аналіз плівок CdTe

CdTe гексагональний [151] $a=0,457$ нм, $c=0,747$ нм				CdTe кубічний [151] $a=0,64820$ нм				Досліджений зразок, $T_s=523$ К			
$hkl$	$d$ , нм	$2\theta$	$I$	$hkl$	$d$ , нм	$2\theta$	$I$	$hkl$	$d$ , нм	$2\theta$	$I$
(100)	0,3958	22,46	90					(100) <sub>Г</sub>	0,3976	22,34	0,48
(002)	0,3735	23,82	100	(111)	0,3742	23,76	100	(111) <sub>К</sub>	0,3742	23,76	100
(101)	0,3497	25,47	80					(101) <sub>Г</sub>	0,3590	24,78	0,98
				(200)	0,3241	27,5	0				
(102)	0,2716	32,97	30								
(110)	0,2285	39,43	100	(220)	0,2291	39,28	60	(220) <sub>К</sub>	0,2295	39,22	0,31
(103)	0,2108	42,91	85					(103) <sub>Г</sub>	0,2112	42,78	0,11
(200)	0,1979	45,85	0								
(112)	0,1949	46,59	75	(311)	0,1954	46,43	30	(311) <sub>К</sub>	0,1958	46,34	0,25
(201)	0,1913	47,53	25								
				(222)	0,1871	48,62	0	(222) <sub>К</sub>	0,1873	48,56	0,31
(202)	0,1749	52,32	16								
(104)	0,1689	54,32	0								
				(400)	0,1620	56,77	6	(400) <sub>К</sub>	0,1622	56,70	0,19
(203)	0,1549	59,68	40								
(210)	0,1496	62,04	25	(331)	0,1487	62,40	10	(331) <sub>К</sub>	0,1486	62,44	0,16
(211)	0,1467	63,41	25								
				(420)	0,1449	64,21	0				
(105)	0,1398	66,94									
(212)	0,1389	67,44									
(300)	0,1319	71,51		(422)	0,1323	71,21	10	(422) <sub>К</sub>	0,1321	71,34	0,20
(213)	0,1282	73,91									
				(511)	0,1247	76,27	4	(511)	0,1246	76,40	2,95
				(333)				(333) <sub>К</sub>			

У плівках, одержаних при температурах менших ніж 473 - 523 К наряду з стабільною сфалеритною модифікацією фіксується присутність метастабільної вюрцитної фази. Як правило на дифрактограмах (рис.3.6 б) спостерігається лінія  $(101)_Г$  на кутах  $2\theta = 24,8^0 - 25,2^0$  з інтенсивністю меншою ніж 1% (табл. 3.1). Тут нормування інтенсивності ліній проведено за рефлексом  $(111)$  сфалериту. У ряді випадків фіксувалися також рефлекси від гексагональної фази на кутах  $22,2^0 - 22,3^0$  -  $(100)_Г$  та  $42,8^0 - 42,9^0$  -  $(103)_Г$  з ще меншою інтенсивністю (рис. 3.7 а). Як видно з таблиці 1 саме ці три лінії вюрцитної фази мають найбільшу інтенсивність та не співпадають з лініями сфалеритної фази, тому вони можуть бути використані для ідентифікації цієї фази. Таким чином, присутність малої концентрації (2-3%) метастабільної гексагональної фази у низькотемпературних конденсатах CdTe не викликає сумніву. Період вюрцитної фази складав  $a=(0,458-0,459)$  нм,  $c=(0,749-0,751)$  нм. Ці значення є дещо вищими ніж наведені у довіднику для монокристалічного матеріалу  $a=0,457$  нм,  $c=0,747$  нм. Високотемпературні плівки CdTe були однофазними, стійкої кубічної модифікації (рис. 3.7 б).

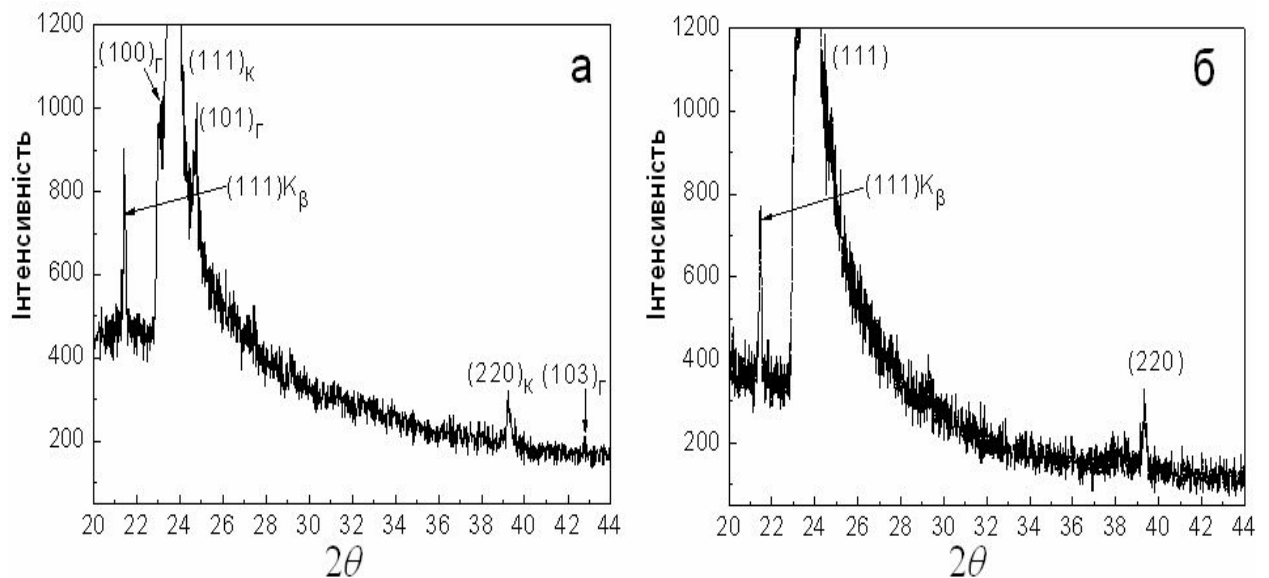


Рис. 3.7. Ділянка дифрактограми від плівок CdTe отриманих при низьких  $T_s=523$  К (а) та високих  $T_s=823$  К (б) температурах підкладки.



### 3.2. Результати прецизійного визначення періоду ґратки конденсатів [169-171]

Період кристалічної ґратки напівпровідників є характеристикою дуже чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення легуючих домішок, захвату атомів домішкової газової атмосфери та ін., тому прецизійне вимірювання  $a$  дозволяє одержати важливу інформацію про процеси, що відбуваються у плівках при конденсації та у процесі подальшої термообробки [2, 16, 28]. У зв'язку з цим проводилось дослідження впливу фізико-технологічних умов конденсації CdTe на період кристалічної ґратки кубічної фази матеріалу. Величина  $a$  напівпровідника визначалася за методами Бредлі - Джея та Нельсона – Рілі [153, 154]. Відповідні типові екстраполяційні залежності наведені на рис. 3.8. Слід відзначити, що результати, одержані обома методами досить добре збіглися між собою, хоча метод Нельсона – Рілі є більш точним. Тому у подальшому нами аналізуються результати отримані саме цим методом.

Необхідно відмітити, що у випадку високотемпературних конденсатів CdTe ( $T_s=813-823$  К) значення  $a$  знайдені за кутами відбивань від різних кристалографічних площин апроксимувалися не однією (рис. 3.8 б), як у інших випадках, а двома, а іноді трьома, різними лініями (рис. 3.8 в). З нашої точки зору це свідчить про деформацію кристалічної ґратки CdTe, наприклад, внаслідок зміни ансамблю ТД у матеріалі (утворення вакансій чи впровадження атомів кадмію (телуру) у міжвузля). Такий процес можливий при відхиленні складу матеріалу від стехіометричного, наприклад, внаслідок ревіпаровування більш легколетючого компонента з'єднання – кадмію.

Про це свідчать і результати відпалу плівок телуриду кадмію на повітрі протягом 20 хвилин при температурі 723 К. На рентгенограмах від зразків з'являються лінії, які відповідають окисній фазі TeO<sub>2</sub>, крім цього змінюється параметр ґратки кубічної фази CdTe та відбувається деформація атомної комірки.

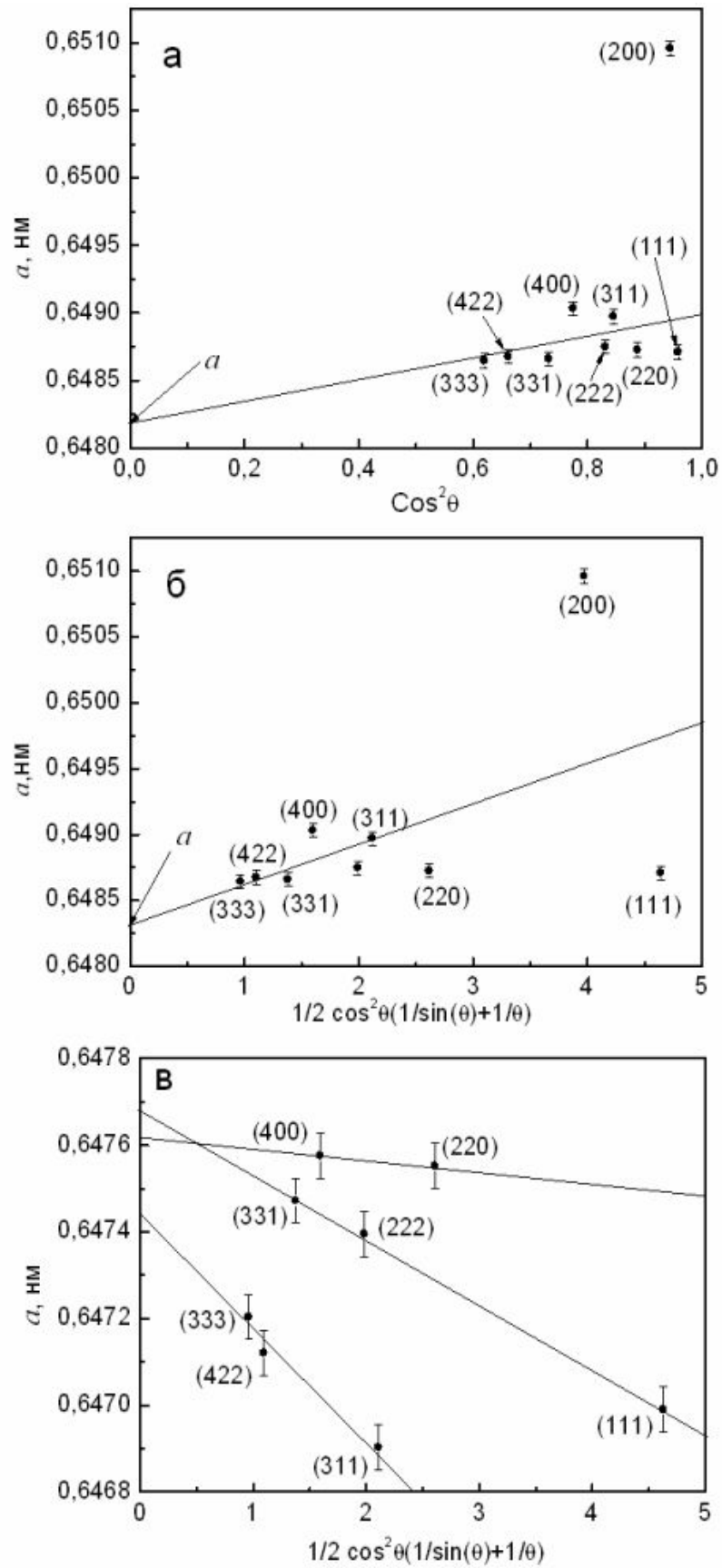


Рис. 3.8. Прецизійне визначення періоду ґратки телуриду кадмію у плівці за методами Бредлі – Джея (а) та Нельсона – Рілі:  $T_s = 623 \text{ K}$  (б),  $T_s = 813 \text{ K}$  (в).

Результати визначення періоду ґратки плівок CdTe двома апроксимативними методами наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

## Період ґратки кубічної фази плівок CdTe

$T_s$ , К	$a$ , нм метод Бредлі - Джея	$a$ , нм метод Нельсона - Рілі
Дифрактометр ДРОН-4-07		
523	0,64632	0,64821
623	0,64663	0,64836
698	0,64811	0,64864
733	0,64659	0,64828
778	0,64816	0,64847
813	0,64703	0,64811
813	0,64745	0,64741
823	0,64942	0,64891
823	0,64798	0,64792
Дифрактометр Simens D 5000		
423	0,64913	0,64682
523	0,64234	0,64594
723	0,64675	0,64601
823	0,65877	0,64853

Сталі ґратки матеріалу знайдені з аналізу спектрів знятих за допомогою дифрактометру ДРОН-4-07 виявилися близькими до довідникових [151] та отриманих при вивченні плівок CdTe, сконденсованих аналогічним методом у роботах [176, 177]. Період ґратки знайдений за результатами знімів на дифрактометрі Simens D 5000 виявився суттєво заниженим. З нашої точки зору ці результати є такими, що не заслуговують довіри, тому у подальшому не аналізуються.

Залежність періоду ґратки CdTe, отриманого за методом Нельсона – Рілі, від температури підкладки представлена на рис. 3.9. Для співставлення на цьому ж рисунку наведені також дані для масивних монокристалів та результати вимірювання періоду ґратки у шихті, з якої відбувалась конденсація шарів. Як видно з рис. 3.9. залежність  $a$  від  $T_s$  має вигляд плавної кривої з максимумом посередині. При низьких температурах конденсації ( $T_s=500-550$  К) період ґратки шарів CdTe практично не відрізняється від періоду відпаленої шихти, з якої конденсувалися плівки.

При зростанні  $T_s$  спостерігається збільшення сталої ґратки CdTe від  $a=0,64821$  нм до  $a=0,64847$  нм. Максимальне значення  $a$  матеріала відповідає температурі підкладки  $T_s \sim 650$  К. Подальше збільшення  $T_s$  до 773–823 К призводить до більш швидкого зменшення періоду до значень  $a=0,64792$  нм. Співставлення експериментально визначених значень  $a$  з літературними даними свідчить про те, що у інтервалі  $T_s=500$ –600 К,  $T_s=750$ –800 К плівки CdTe мали період ґратки, який співпадає зі значеннями, характерними для масивних монокристалів стехіометричного складу ( $a = 0,64818$  нм [151]).

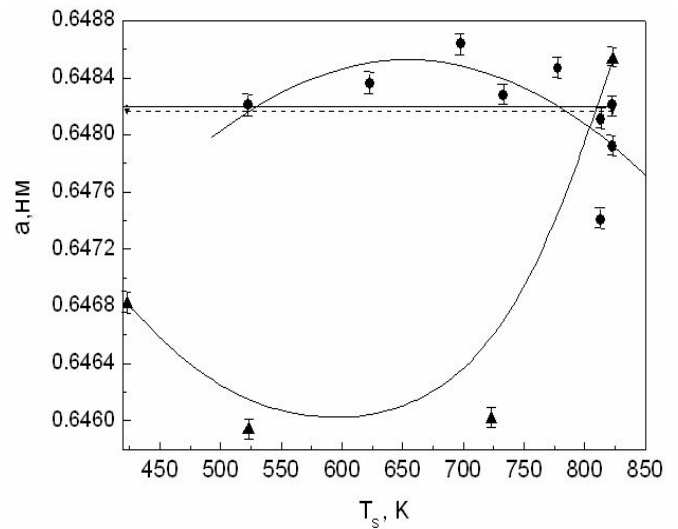


Рис. 3.9. Залежність сталої ґратки кубічної фази плівок CdTe, визначеної за методом Нельсона – Рілі, від  $T_s$ :  
 • - ДРОН-4-07, ▲ - Siemens D 5000.  
 Штрихова лінія –  $a$  масивних монокристалів CdTe [151, 152]; суцільна – результати вимірювання періоду ґратки у шихті

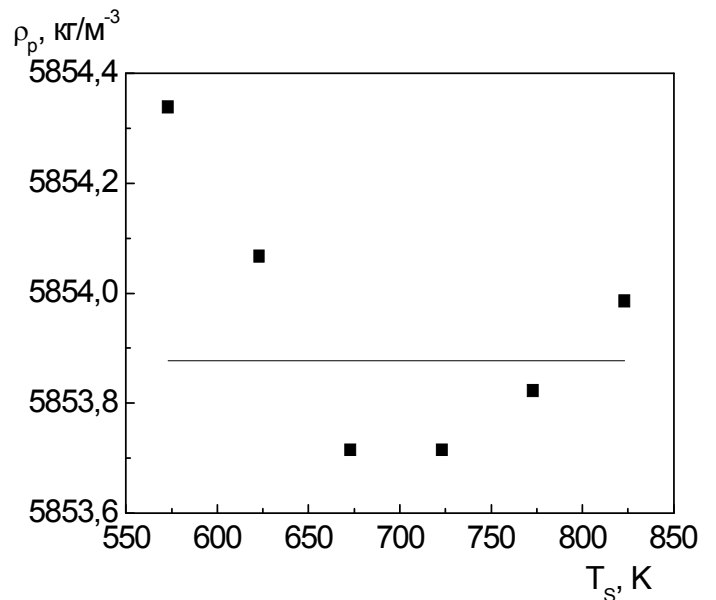
Зміну періоду кристалічної ґратки плівок CdTe при зміні  $T_s$  можна пояснити складною взаємодією пари халькогеніду з газами домішкової атмосфери та реєвипаровуванням, що веде до зміни стехіометрії матеріалу та ансамблю ТД. Залежності періоду кристалічної ґратки плівок CdTe від виду підкладки на яку проводилася конденсація шарів не виявлено.

Результати прецизійного вимірювання періоду ґратки CdTe були використані нами для визначення рентгенівської густини матеріалу. Для розрахунків застосовано наступне співвідношення [35]

$$\rho_p = \frac{4(\mu_{Cd} + \mu_{Te})}{a^3 \cdot N_A}, \quad (3.1)$$

де  $\mu_{Cd}$ ,  $\mu_{Te}$  - атомні маси компонентів сполуки.

Результати визначення  $\rho_p$  у плівках одержаних при різних температурах підкладки наведені на рис. 3.10. За даними роботи [178], де проводилося гідростатичне зважування плівок CdTe у чотирихлористому вуглеці, їх середня густина змінювалася від  $\rho_p = 5,78 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> ( $T_s = 483$  К) до  $\rho_p = 5,70 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> ( $T_s = 735$  К). Ці значення  $\rho_p$  є нижчими ніж розраховані нами з використанням



ренггендифрактометричних даних ( $\rho_p \sim 5,85 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), в той же час рентгенівська густина у свою чергу є меншою ніж значення  $\rho_p$  телуриду кадмію наведені у довідниковій літературі для масивних монокристалів ( $\rho_p = 5,86 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>). Це може бути пояснене наступним чином. У плівках CdTe можуть існувати як нуль вимірні (вакансії, вкорінені атоми), так і тривимірні дефекти (пори), які можуть знижувати середню густину матеріалу.

У випадку визначення рентгенівської густини конденсатів враховується тільки зміна густини обумовлена присутністю нуль вимірних дефектів, які впливають на період ґратки матеріалу. Відповідно порівняння результатів отриманих дифрактометрично та довідникових дозволяє визначити концентрацію таких дефектів.

У подальшому ці дані будуть порівнюватися з результатами моделювання ансамблю ТД в плівках.

Рис. 3.10. Зміна густини матеріалу плівок CdTe  $\rho_p$  від  $T_s$  осадження. Суцільна лінія – результати розрахунків згідно моделювання ансамблю ТД

### 3.3. Субструктурні особливості полікристалічних плівок CdTe [171]

Відомо, що у фізичне розширення рентгенівських ліній ( $\beta$ ) свій вклад вносять дисперсність ОКР, мікродеформації ( $\varepsilon = \Delta d/d$ , де  $d$  середнє значення міжплощинної відстані) та такі структурні недосконалості кристалічної ґратки, як ДП. Методи аналізу уширення ліній з визначенням  $L$  і  $\varepsilon$  у наш час добре розвинені [153-154] але для дослідження тонких плівок CdTe вони практично не застосовувалися. Як правило, при атестації субструктури сполук  $A_2B_6$  вважається [176-177], що уширення рентгенівського піку обумовлено тільки дисперсністю ОКР, тоді для визначення розмірів блоків можна застосувати формулу Дебая-Шеррера  $L = (k\lambda)/(\beta \cos\theta)$ , де  $k \sim 0,9$  – коефіцієнт, який слабо залежить від форми зерна.

Вивчення субструктурних характеристик  $L$  і  $\varepsilon$  конденсатів CdTe проводилося нами за напівшириною дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази. Нажаль, на відміну від інших з'єднань  $A_2B_6$ , відбивання від площин (200) у випадку стехіометричного телуриду кадмію, у більшості випадків не фіксується. Цей факт не дозволив отримати найбільш докладну інформацію про субструктурні особливості плівок.

Для виділення фізичного ефекту нами використані як апроксимація Гауса так і Коші. Відповідні графіки Хола наведені на рис.3.11.

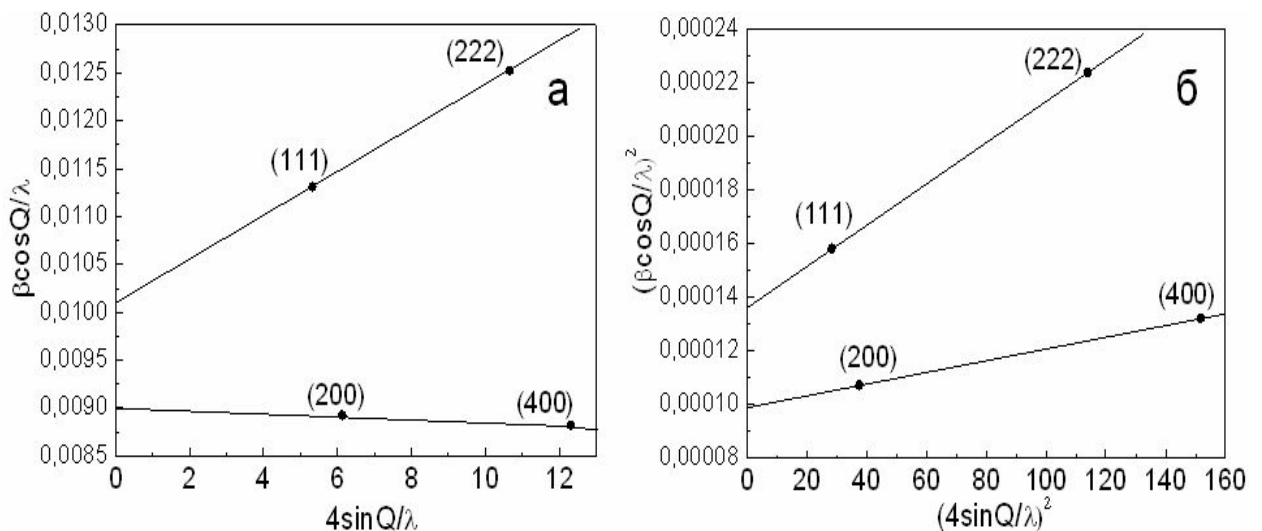


Рис. 3.11. Графіки Хола побудовані за дифрактограмою від плівки CdTe, отриманої при  $T_s = 623$  К, апроксимації за Гаусом (а) та Коші (б)

Виявилось, що точки на графіках розраховані за відбиваннями від площин з  $(hhh)$  та  $(h00)$  лежать на двох різних прямих. При цьому, як правило, лінії побудовані за відбиваннями  $(111)$ - $(222)$  лежать вище ніж за відбиваннями  $(200)$ - $(400)$ . Це можливо у випадку, якщо у плівках присутні ДП у площині  $(111)$ .

Відомо, що перетин холівських прямих з віссю  $u$  дозволяє визначити розмір ОКР у напрямку перпендикулярному до сімейства площин з відповідними  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , а їх кут нахилу до осі  $x$  - рівень мікрдеформацій у плівках. Результати визначення  $L$  та  $\varepsilon$  у тонких плівках CdTe отримані з використанням апроксимацій за Коші та Гаусом наведені у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Субструктурні особливості плівок CdTe, отримані з використанням різних апроксимацій

$T_s$ , К	$(hkl)$	$L$ , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$			$\alpha'$ %
		Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки	
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші		
423	(111)-(222)	60,61	64,51	61,02	1,11	1,22	1,07	
	(200)-(400)							
523	(111)-(222)	64,46	74,54	64,88	0,94	0,74	0,64	
	(200)-(400)							
623	(111)-(222)	85,72	99,13	86,66	0,88	0,23	0,65	0,19
	(200)-(400)	100,65	110,78	101,16	0,47	0,17	0,31	
698	(111)-(222)	74,84	86,63	75,32	0,87	0,30	0,71	
	(200)-(400)							
733	(111)-(222)	72,33	81,48	72,87	0,93	0,22	0,68	
	(200)-(400)							
813	(111)-(222)	65,15	54,58	66,19	1,11	1,02	0,71	
	(200)-(400)							
823	(111)-(222)	56,64	51,20	56,94	1,02	0,75	0,69	0,79
	(200)-(400)	94,13	90,99	94,22	0,40	0,34	0,33	

Видно, що значення параметрів субструктури тонких плівок одержані з використанням різних апроксимацій досить добре корелюють між собою. Однак ці апроксимації дозволяють визначити тільки найбільші значення  $L$  та найменші значення  $\varepsilon$  в плівках. Більш високу точність визначення характеристик субструктури тонких плівок дає метод, що базується на обробці рентгенівської лінії потрійною згорткою [156].

Результати розрахунків  $L$  і  $\varepsilon$  у тонких плівках CdTe методом потрійної згортки також наведені у табл. 3.3. Залежності розмірів ОКР та рівня мікродеформацій, отриманих з використанням трьох різних апроксимацій, від температури підкладки наведені на рис. 3.12 а, б.

Як видно з табл. 3.3 та рис. 3.12 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 було бути з теоретичних міркувань. Крім цього спостерігається хороша кореляція даних розрахованих трьома різними методами від  $T_s$ . Це свідчить про достовірність результатів отриманих із аналізу розширення рентгенівських ліній.

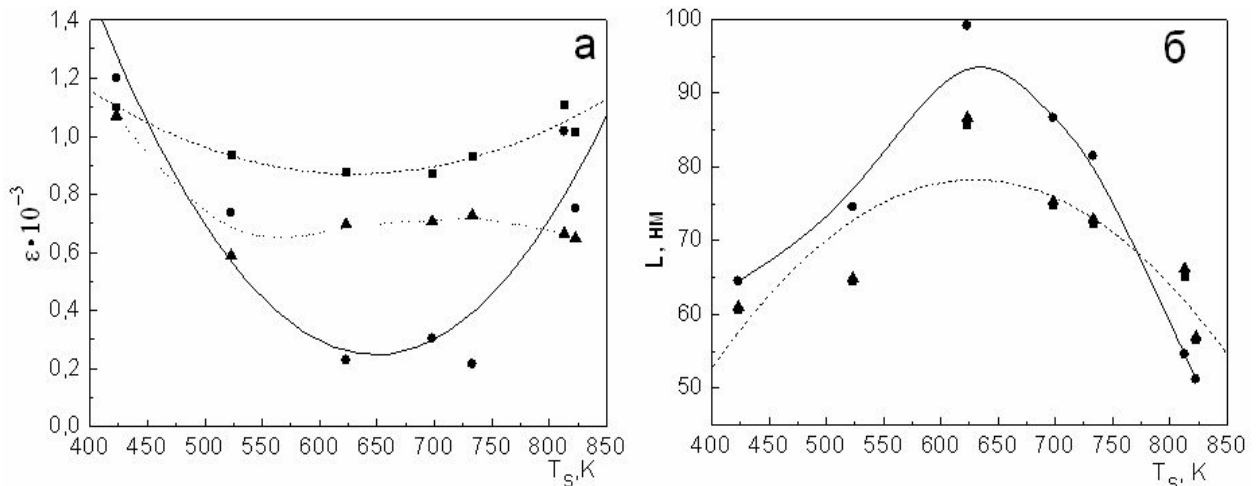


Рис. 3.12. Вплив температури підкладки  $T_s$  на рівень мікродеформацій (а) та розмір ОКР (б) плівок CdTe. Апроксимація за Гаусом (■), Коші (●), метод потрійної згортки (▲)

Аналіз одержаних результатів свідчить, що при збільшенні  $T_s$  в плівках CdTe розмір ОКР у напрямку перпендикулярному площинам (111) спочатку



зростає від  $L_{(111)} \sim 60-65$  нм до  $L_{(111)} \sim 85-100$  нм, а потім зменшується до  $L_{(111)} \sim 50-65$  нм. Існує оптимальний температурний інтервал ( $T_s = 600-650$  К) в якому цей розмір є максимальним. Рівень же мікродеформацій у цьому напрямі у плівках CdTe слабо зменшується при збільшенні  $T_s$  від  $\varepsilon = (1,1-1,2) \cdot 10^{-3}$  до  $\varepsilon = (0,65-0,8) \cdot 10^{-3}$ .

Дещо по іншому веде себе розмір ОКР у напрямі перпендикулярному площинам (200), він при зростанні температури підкладки майже не змінюється і складає  $L_{(200)} = (94-101)$  нм. Це ж стосується і рівня мікродеформацій. Однак, необхідно відмітити, що внаслідок малої інтенсивності піків (200) та (400), вимірювання їх напівширини проводилося зі значною похибкою, тому дані з величини  $L$  та  $\varepsilon$  у цьому напрямі є менш достовірними, а статистика є малою.

Оскільки значення параметрів субструктури плівок CdTe визначені із потрібної згортки є найбільш точними та близькими до реальних, подальші розрахунки проводилися за ними.

За відомими значеннями мікродеформацій (табл. 3.3) нами був розрахований рівень мікронапружень у плівках CdTe. При цьому використовувалося значення модуля Юнга  $E = 41$  ГПа. Встановлено, що мікронапруження у зразках змінюються в інтервалі  $\sigma_0 = 13-45$  МПа. Максимальні значення  $\sigma_0 = 45$  МПа виявилися майже у 2 рази меншими за величиною, ніж виявлені рентгенівським методом у [177] ( $\sigma_0 = 82$  МПа) у плівках CdTe, отриманих аналогічним методом. Разом з тим розмір ОКР у досліджених плівках був близьким до знайденого у роботах [176, 177] у шарах отриманих методом вакуумної конденсації ( $L = 39-81$  нм) та сублимації у замкненому об'ємі ( $L = 37-79$  нм). Необхідно відмітити, що значення  $L$  наведені у [176] є завищеними оскільки авторами не проводилося розділення уширення ліній на викликане дисперсністю ОКР та мікродеформаціями. Тому більш коректним є порівняння наших даних з отриманими у [177] методом Гауса. Як видно з таблиці 3.3 максимальний розмір ОКР у досліджених шарах ( $L_{(111)} \sim 86$  нм) є дещо більшим ніж у [177], що свідчить

про їх більшу структурну досконалість. Це підтверджує перспективність використання КЗО для одержання високоякісних плівок CdTe.

Відомо, що субмежі блоку матеріалу утворюються дислокаціями, розташованими по його межах, одночасно дислокації можуть бути розташовані також і в об'ємі блоку, що приводить до виникнення мікрдеформацій матеріалу. Це дозволяє зробити оцінку середньої густини дислокацій за величиною мікрдеформацій  $\varepsilon$  та розміром ОКР  $L$  у плівках CdTe. Розрахунки проводилися з використанням виразів (2.19)-(2.22) наведених у методиці. Відповідні результати представлені у табл.3.4 та на рис.3.13.

Таблиця 3.4.

Розмір ОКР, мікронапруження та густина дислокацій у плівках CdTe

$T_s, K$	$(hkl)$	$L, nm$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\sigma_0, MPa$	$\rho_{L(111)} \cdot 10^{-14},$ ліній/м <sup>2</sup>	$\rho_{\varepsilon(111)} \cdot 10^{-13},$ ліній/м <sup>2</sup>	$\rho_{d(200)} \cdot 10^{-13},$ ліній/м <sup>2</sup>	$\rho_{(111)} \cdot 10^{-13},$ ліній/м <sup>2</sup>	$\rho_{(200)} \cdot 10^{-15},$ ліній/м <sup>2</sup>
423	(111)-(222)	61,02	1,07	43,9	8,06	14,76		17,24	
	(200)-(400)								
523	(111)-(222)	64,88	0,64	26,2	7,13	5,28		9,69	
	(200)-(400)								
623	(111)-(222)	86,66	0,65	26,7	3,99	4,45		7,38	
	(200)-(400)	101,6	0,31	12,7	2,93		1,65		3,48
698	(111)-(222)	75,32	0,71	28,9	5,29	6,44		9,23	
	(200)-(400)								
733	(111)-(222)	72,87	0,68	27,9	5,65	5,96		9,17	
	(200)-(400)								
813	(111)-(222)	66,19	0,71	29,1	6,85	6,49		10,05	
	(200)-(400)								
823	(111)-(222)	56,94	0,69	28,3	9,25	6,14		11,92	
	(200)-(400)	94,22	0,33	13,5	3,38		1,87		3,98

Ці дані у межах порядку корелюють між собою. Як видно, плівки характеризуються низькою (див. наприклад [176], де  $\rho_L = (6,5-16,4) \cdot 10^{13}$  лін/м<sup>2</sup>) концентрацією дислокацій, які в основному зосереджені на границях ОКР. Об'єм ОКР практично вільний від дислокацій, одна дислокація припадає приблизно на 10 блоків. Характерним при визначенні розмірів ОКР трьома різними способами є те, що розраховані значення  $L_{(h00)} > L_{(hhh)}$ . Можливі два

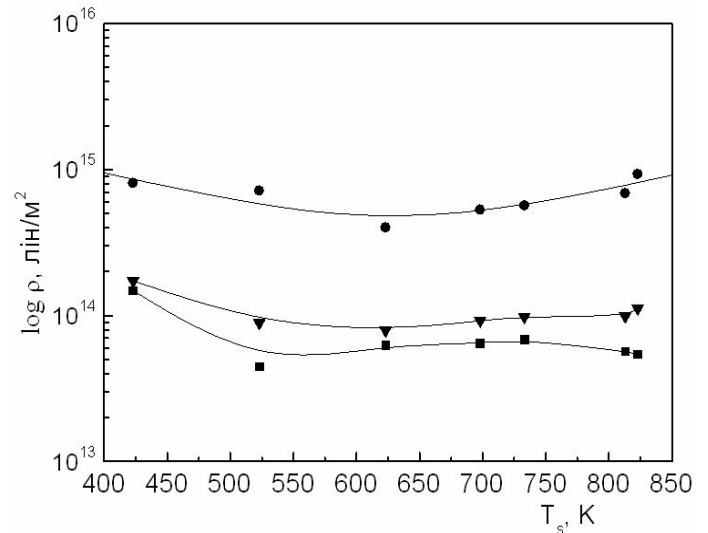


Рис. 3.13. Залежність густини дислокацій у плівках CdTe від температури підкладки. Розрахунок за співвідношеннями ▲- (2.3); ■- (2.4) та ●- (2.5)

пояснення цього факту: або ОКР у тонких плівках 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 в уширення ліній, що відповідають відбиванням від площин з  $(hhh)$  вносять ДП.

Розглянемо більш докладно перше припущення. Як встановлено у результаті досліджень, розміри ОКР є суттєво меншими розмірів зерен, що спостерігаються металографічно. На нашу думку, ці розміри у напрямку перпендикулярному атомним площинам (111) обмежуються двійниками, ДП та включеннями гексагональної фази у кубічну матрицю, а самі ОКР мають форму близьку до циліндричної. При цьому висота циліндра  $L_{(hhh)}$ , як свідчать прості геометричні побудови, 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 [178]

$$\alpha' = 1,5\alpha + \beta = 3,04 \left( \frac{1}{L_{(h00)}} - \frac{1}{L_{(hhh)}} \right) d_{(111)}, \quad (3.2)$$

де  $\alpha$  - концентрація деформаційних;  $\beta$  - ростових ДП;  $d_{(111)}$  - міжплощинна відстань.

Відповідні результати розрахунку  $\alpha'$  у конденсатах CdTe наведені у табл. 3.3. З таблиці видно, що концентрація ДП у плівках становить 0,19-0,79 %. Нажаль розрахунки вдалося провести тільки для двох зразків, що не дозволило визначити залежність концентрації цих дефектів від фізико-технологічних параметрів конденсації шарів.

Як показали дослідження з використанням високороздільної електронної мікроскопії структури тонких плівок CdTe [179] у них часто відбувається порушення порядку чередування щільноупакованих площин. Відповідно перехід від тришарової упаковки AaBbCcAaBbCc (тут Aa, Bb та Cc, показують три можливі позиції атомів металу та халькогену у кристалічній ґратці) характерної для сфалериту, до двошарової AaBbAaBbAaBb викликає утворення вюрцитної структури. У результаті виникає кубічна матриця з великою кількістю ДП, двійників та прошарків гексагональної фази, яка особливим чином  $([1\bar{1}0]_{\text{сф}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{вюр}}, ([111]_{\text{сф}} \parallel [0001]_{\text{вюр}}))$  спряжена з кубічною. Це ускладнює виявлення гексагональної фази стандартними рентгенівськими методами [172-173]. Крім цього, оскільки гексагональна та кубічна фаза мають різну структуру енергетичних зон [179] у плівці може виникати своєрідна надґратка зі змінним параметром. У цьому випадку дірки будуть локалізовані у гексагональній області, електрони – у кубічній, що може змінити електричні властивості конденсатів.

ДП, двійники та особливим чином орієнтовані прошарки гексагональної фази (рис. 3.1 е), що присутні у низькотемпературних сфалеритних конденсатах CdTe, з нашої точки зору, визначають розміри їх ОКР у напрямку перпендикулярному атомним площинам (111).

Результати досліджень свідчать, що особливості субструктури плівок телуриду кадмію у першу чергу, обумовлюються їх термодинамічними особливостями: малою зміною енергії кристалічної ґратки при фазовому переході сфалерит - вюрцит, низькою міжфазною енергією при спряженні цих фаз ізоморфними площинами, і внаслідок цього високою ймовірністю похибок у чередуванні щільноупакованих площин. Саме порушення порядку укладання цих площин веде до утворення в плівках ДП, двійників та прошарків гексагональної фази особливим чином спряжених з кубічною матрицею. Ці дефекти і визначають особливості субструктури плівок.

### 3.4 Дослідження стехіометрії плівок CdTe [180]

Добре відомо, що випаровування сполук  $A_2B_6$  відбувається неконгруентно, парова фаза складається з двох компонентів  $A$  і  $B_2$  тиски пари, яких у більшості випадків сильно відрізняються один від одного [16]. У результаті, хімічний склад матеріалу плівок часто відхиляється від стехіометричного. Цей ефект найбільш виражений у випадку нанесення шарів CdTe, тиски компонентів якого відрізняються один від одного найбільш суттєво.

Для вивчення елементного складу та стехіометрії плівок CdTe нами була зроблена спроба застосування Резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) іонів гелію-4 [3.12]. Типові спектри розсіювання від структури CdTe/скло наведені на рис.3.14. Як видно з рисунку навіть у випадку тонкої плівки CdTe ( $l=0,3$  мкм) піки від кадмію та телуру на

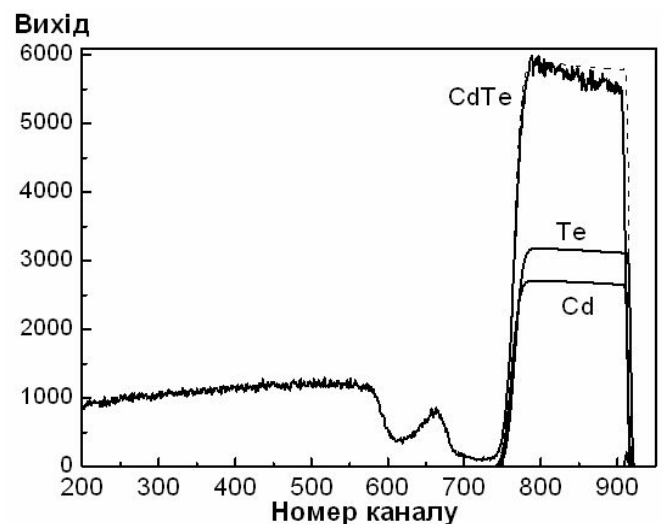


Рис. 3.14. Енергетичні спектри РЗР іонів гелію-4 від багатошарової структури Ag/CdTe/скло. Пунктирна лінія- симуляція спектру

спектрах РЗР не розділяються. Ще сильніше перекриття парціальних спектрів від Cd і Te спостерігалося у більш товстих плівках, які були об'єктом наших досліджень. Це не дозволило визначити елементний склад плівок та побудувати розподіл елементів за товщиною багатошарової системи, хоча метод РЗР дозволяє це зробити [181].

З метою вивчення впливу режимів конденсації на стехіометрію плівок CdTe отриманих у КЗО їх елементний склад досліджувався методом рентгенівського мікроаналізу [182]. Типові характеристичні спектри від плівкових зразків наведені на рис. 3.15.

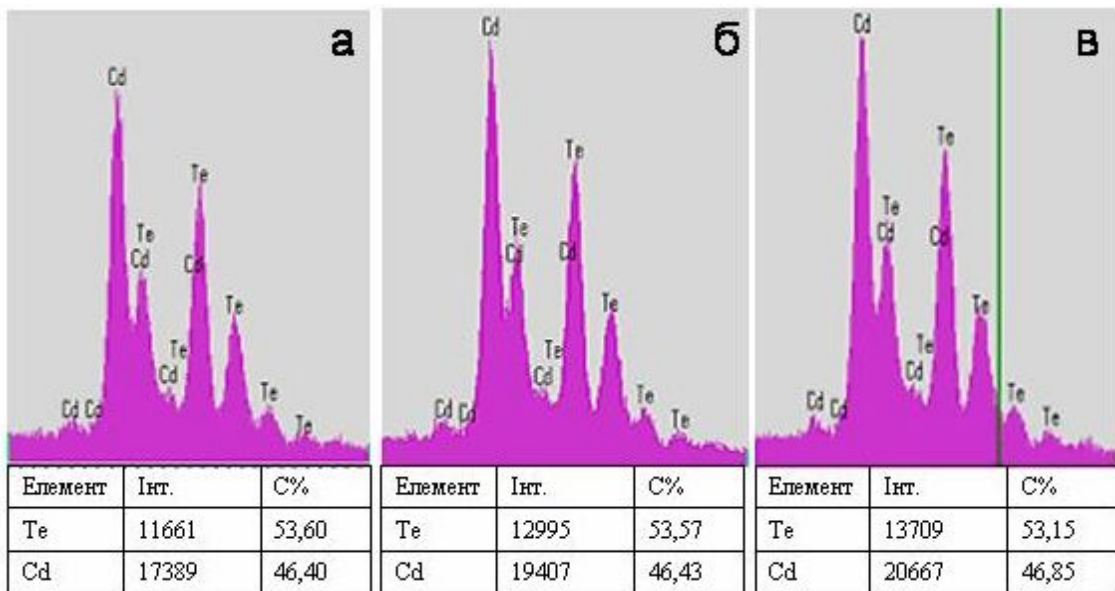


Рис. 3.15. Фрагменти характеристичних рентгенівських спектрів від плівок CdTe, отриманих при різних температурах підкладки:  $T_e=893$  К;  $T_s=698$  К (а),  $T_s=748$  К (б),  $T_s=823$  К (в).

Як видно з рисунку на спектрах виявляються тільки лінії основних компонентів з'єднання. Обробка спектрів дозволяє знайти масові концентрації кадмію і телуру. За цими результатами знаходилася атомна концентрація компонентів та їх відношення. Результати розрахунків наведені у таблиці 3.5, а найбільш достовірні з них на рис. 3.16.

Таблиця 3.5

## Стехіометрія плівок CdTe

$T_e$ , К	$T_s$ , К	мас.% Te	мас.% Cd	ат.% Te	ат.% Cd	$N$ , $\text{см}^{-3}$	$C_{\text{Cd}}/C_{\text{Te}}$
893	823	53,15	46,85	49,98	50,02	$-0,05 \cdot 10^{20}$	1,00067
893	798	52,98	47,02	49,81	50,19	$-0,56 \cdot 10^{20}$	1,00752
893	773	53,57	46,43	50,41	49,59	$1,20 \cdot 10^{20}$	0,98392
893	748	53,58	46,42	50,42	49,58	$1,23 \cdot 10^{20}$	0,98353
893	723	53,56	47,44	50,40	49,60	$1,17 \cdot 10^{20}$	0,98432
893	698	53,60	46,40	50,44	49,56	$1,29 \cdot 10^{20}$	0,98274
993	803	48,13	51,87	44,97	55,03	$-1,49 \cdot 10^{21}$	1,22371
1015	583	48,35	51,65	45,19	54,81	$-1,42 \cdot 10^{21}$	1,21286
993	513	48,29	51,71	45,13	54,87	$-1,44 \cdot 10^{21}$	1,21588
993	473	48,13	51,87	44,98	55,02	$-1,49 \cdot 10^{21}$	1,22337
1015	441	49,68	50,32	46,52	53,48	$-1,03 \cdot 10^{21}$	1,14982
993	353	48,13	51,87	44,98	55,02	$-1,49 \cdot 10^{21}$	1,22347

Як видно з табл. 3.5 конденсати отримані при підвищених температурах випарника ( $T_e=993-1115$  К) мали склад дещо відмінний від стехіометричного з переважанням у більшості з них концентрації Cd над Te ( $C_{\text{Cd}}/C_{\text{Te}}=1,15-1,22$ ).

Це відхилення відповідає концентрації надлишкових атомів кадмію у межах  $N=(1-1,5) \cdot 10^{21}$   $\text{см}^{-3}$ . Склад плівок отриманих при нижчих температурах ( $T_e=893$  К) є ближчим до стехіометричного -  $N=(10^{18}-1,3 \cdot 10^{20})$   $\text{см}^{-3}$ . При цьому плівки нанесені при низьких температурах підкладки ( $T_s < 775$  К) мають невеликий надлишок телуру над кадмієм (рис.3.16), у той

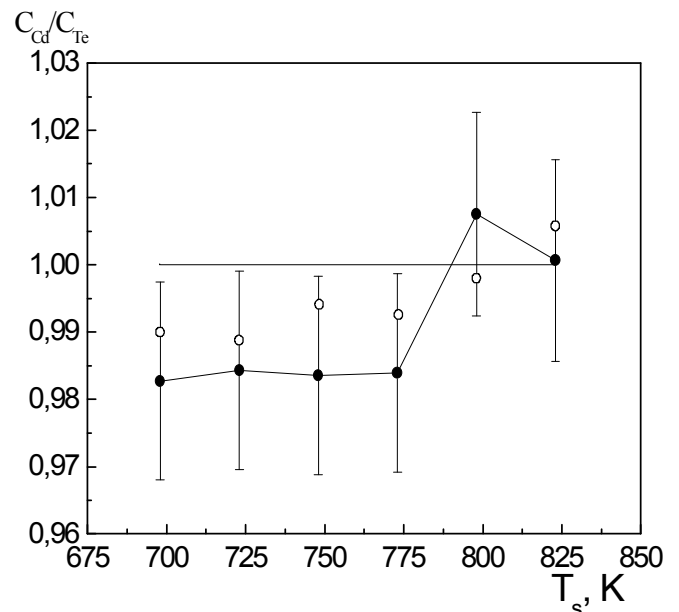


Рис. 3.16. Результати рентгеноспектрального аналізу: залежність стехіометрії плівок CdTe від температури підкладки.

○ – результати моделювання

час як більш високотемпературні конденсати є стехіометричними (до точності методу 1,5-2,5%).

Встановлено, що концентрація компонентів з'єднання слабо змінювалася за товщиною шару, про що свідчать результати аналізу фрактограми плівки CdTe (рис.3.17).

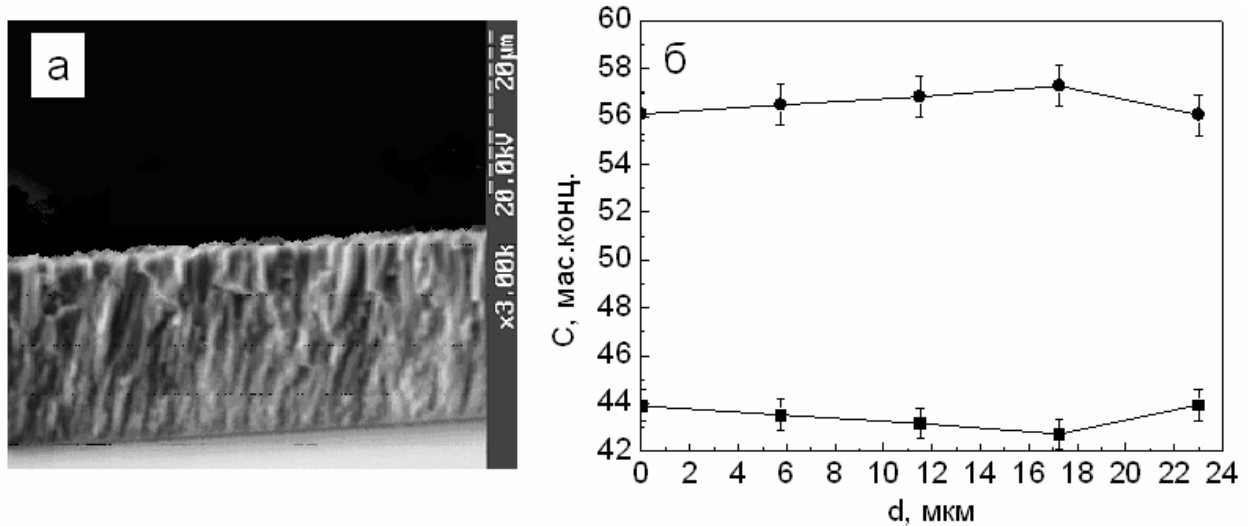


Рис. 3.17. Фрактограма плівки CdTe (а) та розподіл елементів за її товщиною: ■ - концентрація телуру, ● - концентрація кадмію (б). Товщина плівки  $l = 23$  мкм

Зміна концентрації кадмію та телуру у плівках отриманих при різних температурах підкладки, очевидно, обумовлена особливостями неконгруентного випаровування шихти та процесами десорбції компонентів CdTe з поверхні плівки. Відповідно відхилення від стехіометрії може приводити до зміни періоду ґратки матеріалу, яке спостерігалось рентгендіфрактометрично (рис.3.9.).



### Висновки до розділу 3

У результаті комплексного дослідження структурних і субструктурних особливостей моно- та полікристалічних плівок CdTe, одержаних у різних фізико-технологічних умовах конденсації у КЗО встановлено, що:

1. При підвищенні  $T_s$  від 373 К до 823 К в конденсатах одержаних на неорієнтованих підкладках відбувається збільшення розмірів зерна у площині плівки від  $d \leq 0,1$  мкм до  $d = 13-15$  мкм (при  $l = 10$  мкм). При цьому зростає досконалість аксіальної текстури шарів [111] та збільшується шорсткість поверхні плівок (від  $R_a = 0,93$  мкм при  $T_s = 423$  К до  $R_a = 1,41$  мкм при  $T_s = 823$  К). В умовах конденсації наближених до термодинамічно рівноважних ( $T_s = 773-823$  К,  $\Delta T < 50$  К) ростуть моноблочні за товщиною плівки з яскраво вираженою стовбчастою структурою та розміром кристалітів, що сягає  $d \sim (0,8-1,5)l$ .

2. при використанні орієнтованих підкладок (слюда,  $\text{BaF}_2$ ) в умовах конденсації близьких до термодинамічно рівноважних ростуть монокристалічні плівки з великою кількістю фігур росту;

3. Тонкі шари одержані при  $T_s < 523$  К є поліморфними і містять як кубічну так і гексагональну фази, тоді як високотемпературні плівки CdTe є однофазними, стійкої сфалеритної модифікації;

4. Прецизійне визначення періоду ґратки плівок CdTe дозволило виявити залежність цього параметру від температури підкладки, яка має вигляд плавної кривої з максимумом  $a = 0,64847$  нм при  $T_s = 650$  К. За результатами вимірювання періоду ґратки CdTe побудована залежність рентгенівської густини матеріалу від  $T_s$ .

5. Вперше з використанням графічного метода Холла (апроксимації Гауса і Коші) та методу потрійної згортки визначені розмір ОКР, рівень мікронапружень, концентрація ДП в плівках CdTe. При збільшенні  $T_s$  розмір ОКР у напрямку [111] у конденсатах спочатку зростає від  $L \sim 60$  нм до  $L \sim 85$  нм, а потім зменшується до  $L \sim 57$  нм.

Рівень мікродеформацій а слабо зменшується при збільшенні  $T_s$  від  $\varepsilon=1,1 \cdot 10^{-3}$  до  $\varepsilon=0,69 \cdot 10^{-3}$ . Ці значення відповідають мікронапруженням в зразках, які лежать в інтервалі  $\sigma_0=28-45$  МПа. Концентрація ДП у плівках складає  $\alpha'=(0,19-0,79)\%$ .

Встановлено, що дислокації в основному зосереджені на границях ОКР, об'єм ОКР практично вільний від них. Концентрація дислокацій слабо зменшується при зростанні температури підкладки змінюючись в інтервалі  $\rho=10^{14}-10^{15}$  лін/м<sup>2</sup>.

6. Вивчення хімічного складу конденсатів дозволило виявити що, плівки отримані при підвищених температурах випарника ( $T_e=993-1115$  К) мали склад дещо відмінний від стехіометричного з переважанням у більшості з них концентрації Cd над Te ( $C_{Cd}/C_{Te}=1,15-1,22$ ). При нижчих температурах випарника ( $T_e=893$  К) він стає ближчим до стехіометричного  $C_{Cd}/C_{Te}=0,98-1,00$ . При цьому зразки нанесені при низьких температурах підкладки ( $T_s<775$  К) мають невеликий надлишок телуру над кадмієм, у той час як більш високотемпературні конденсати є практично стехіометричними (до точності методу). Стехіометрія плівок слабо змінюється за їх товщиною.

7. Встановлено, що полікристалічні плівки CdTe одержані в умовах близьких до термодинамічно рівноважних ( $T_e=853-893$  К,  $T_s=673-823$  К) мають такі параметри структури при яких впливом границь зерен та структурних дефектів у середині зерен на результати електровимірювань можна знехтувати.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У ПЛІВКАХ CdTe У РАМКАХ КВАЗІХІМІЧНОГО ФОРМАЛІЗМУ

#### 4.1. Розрахунок ансамблю ТД у монокристалах CdTe [183-187]

Для дослідження рівноважного стану ансамблю ТД кристалів CdTe при їх термічному відпалі у парах кадмію нами застосовані моделі, які на сьогоднішній день є найбільш обґрунтованими та такими, що досить добре описують експериментальні результати [183-187].

Перша модель, яка використовувалась при моделюванні, відповідає традиційним уявленням про дефектну структуру CdTe [18, 36] та включає наступні види дефектів у підґратці металу  $(Cd_i^0, Cd_i^+, Cd_i^{2+}, V_{Cd}^0, V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-})$ . Константи КР, що використовувались при розрахунках ансамблю ТД згідно даної моделі взяті з [36].

Друга модель враховує можливість утворення власних дефектів як у підґратці кадмію так і телуру  $(Cd_i^{2+}, V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-}, V_{Te}^{2+}, Te_i^-)$  [41, 42]. Вона запропонована Черном, а в подальшому розвинена та широко використовується при моделюванні Фочуком [43-51] і рядом інших авторів [20, 59]. Константи КР відповідають наведеним у роботах [48, 49, 51]. Звернемо увагу, що у цій моделі нехтують антиструктурним дефектом  $Te_{Cd}$ , хоча за даними робіт [21, 65-68] саме цей донорний дефект  $(Te_{Cd}^+$  чи  $Te_{Cd}^{2+})$  постає в якості центру, який компенсує власні акцептори  $Te_i^-$  (або еквівалентні центри  $V_{Cd}^-$ ) в області високих надлишкових тисків телуру, утримуючи концентрацію дірок сталою.

Нами запропонований підхід, який дозволяє перенести акцент з вибору моделі власних дефектів в CdTe на правильне визначення їх ентальпій утворення та іонізації [185, 187]. При такому підході враховуються всі можливі дефекти, які можуть існувати в матеріалі. Якщо, при цьому,

константи КР розраховані вірно, відповідна система рівнянь адекватно опише експериментальні дані. Фактично цей підхід є модельно незалежним і може бути використаний для опису стану дефектів при будь-яких технологічних умовах одержання монокристалів або плівок CdTe.

Таким чином, при моделюванні дефектоутворення у CdTe в останньому випадку нами враховувався найбільш повний спектр власних ТД. Передбачалась можливість утворення дефектів з різними зарядовими станами як за аніонною (незаряджених, одно та двозаряджених вакансій метала та міжвузлових атомів) так і катіонною підгратками (незаряджених, одно та двозаряджених вакансій халькогена та міжвузлових атомів), також враховувалося існування антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}$ . Єдиний дефект який не приймався до уваги -  $Cd_{Te}$ , оскільки його існування у матеріалі мало ймовірно [21-25]. Відповідно при моделюванні вважалося, що виникають такі дефекти ( $Cd_i^0, Cd_i^{2+}, V_{Te}^0, V_{Te}^+, V_{Te}^{2+}, V_{Cd}^0, V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-}, Te_i^0, Te_i^-, Te_{Cd}^{2+}$ ).

Легко побачити, що на відміну від робіт [43-51, 55-60] нами враховувалися крім заряджених, нейтральні дефекти і відповідно розраховувалася їх концентрація. Це дає додаткові можливості порівняння результатів моделювання з експериментом, наприклад, зробити оцінку області гомогенності телуриду кадмію, розрахувати деякі структурні характеристики дефектного матеріалу та ін.

Порівняння результатів моделювання проведеного у більшості робіт [40-60] з експериментальними даними ускладнюється у зв'язку з тим, що, як правило, реакції дефектоутворення записують для випадків рівноваги ТД з газовою фазою, у той час як значна кількість фізичних методів дозволяє визначити глибину залягання рівнів ТД у ЗЗ напівпровідникового матеріалу. Тому нами КР записувалися таким чином, щоб можна було використати роботи в яких визначалися енергії залягання рівнів заряджених дефектів. Це дає можливість об'єднати дві області дослідження ТД у матеріалі: квазіхімічну теорію та спектроскопію глибоких станів.

Умовно найбільш загальний варіант дефектоутворення у матеріалі, що використовувався для розрахунків концентрації ТД у подальшому будемо називати третьою моделлю, хоча реально підхід є безмодельним.

У ряді випадків нами використовувалися і інші моделі дефектоутворення у CdTe. Вони узагальнені нами у [187]. Моделювання проводилося у інтервалі тисків пари кадмію і температур відпалу, які є типовими при обробці реальних монокристалів. КР, що описують вибрані для розрахунків моделі, зведені у табл. 4.1.

При використанні моделі власних дефектів запропонованої у роботах [18, 36], система КР має вигляд, наведений у верхній частині таблиці (рядки (1)-(8)). Моделі Черна [41, 42, 47-51] у цій таблиці відповідають рядки (9)-(15). Третій моделі, що описує найбільш повний спектр дефектів відповідають рядки (16)-(30). У цій же таблиці наведені значення термодинамічних параметрів, які використовувалися при розрахунках констант КР.

У системах рівнянь, що застосовані для розрахунку ансамблю ТД у телуриді кадмію, співвідношення у рядках (1), (9)-(13), (16)-(19) описують рівновагу “пара кадмію - власні дефекти; реакції (2)-(6), (20)-(28) рівновагу власних структурних дефектів; (7), (14), (29) - збудження власної провідності матеріалу; (8), (15), (30) - повне рівняння електронейтральності напівпровідника. У цих виразах індекс  $G$  - відповідає атомам у газовій фазі;  $V_{Te}$ ,  $V_{Cd}$  - вакансії телуру і кадмію відповідно;  $Te_i$ ,  $Cd_i$  - міжвузлові атоми;  $Te_{Cd}$  - антиструктурний дефект (телур у вузлі кадмію);  $e^-$ ,  $h^+$  - електрони і дірки;  $n$ ,  $p$  - їх концентрація;  $T_p$  - температура відпалу монокристала.

При розрахунках використано два різних набори значень енергії залягання рівнів дефектів у ЗЗ матеріалу згідно [55, 188] та [21]. Відсутні у літературних джерелах константи КР, розраховані за методикою, описаною в [18], при цьому вважалося, що ефективна маса електронів складає  $m_n^* = 0,11 \cdot m_0$ , а маса дірок  $m_p^* = 0,83 \cdot m_0$  [64].

Таблиця 4.1

Квазіхімічні реакції дефектоутворення та їх термодинамічні параметри  
 $K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$  або  $K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$

№	Рівняння реакції	Константа рівноваги	Термодинамічні параметри		
			$K_0$ (Па <sup>-1</sup> , Па, см <sup>-3</sup> , см <sup>-6</sup> )	$\Delta H$ , $\Delta E$ , еВ	
			[55,188]	[21]	
Модель дефектів за роботою [18, 36]					
1	$Cd^G + V_i^0 \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K_r \cdot P_{Cd} = R = n \cdot [Cd_i^+] [V_i^0]^{-1}$	$10^{25}$	-0,81	-0,81
2	$Cd_{Cd}^0 \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd_i^+$	$K_F = [V_{Cd}^-] \cdot [Cd_i^+]$	$7,6 \cdot 10^{36}$	1,37	1,37
3	$Cd_i^0 \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K_1 = [Cd_i^+] \cdot n \cdot [Cd_i^0]^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	0,02	0,02
4	$Cd_i^+ \leftrightarrow Cd_i^{2+} + e^-$	$K_2 = [Cd_i^{2+}] \cdot n \cdot [Cd_i^+]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,21	0,20
5	$V_{Cd}^0 \leftrightarrow V_{Cd}^- + h^+$	$K_3 = [V_{Cd}^-] \cdot p \cdot [V_{Cd}^0]^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,05	0,20
6	$V_{Cd}^{2-} \leftrightarrow V_{Cd}^- + e^-$	$K_4 = [V_{Cd}^-] \cdot n \cdot [V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,70	0,80
7	$0 \leftrightarrow e^- + h^+$	$n \cdot p = K_i = f(T_p)$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50	1,50
8	$n + [V_{Cd}^-] + 2 \cdot [V_{Cd}^{2-}] = p + [Cd_i^+] + 2 \cdot [Cd_i^{2+}]$				
Модель дефектів за роботою [41, 42, 47-51]					
9	$Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^G$	$K_{11} = [V_{Cd}^-] \cdot n^{-1} \cdot P_{Cd}$	$8 \cdot 10^{11}$	2,08	2,08
10	$Cd_{Cd}^0 + 2e^- \leftrightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd^G$	$K_{10} = [V_{Cd}^{2-}] \cdot n^{-2} \cdot P_{Cd}$	$8 \cdot 10^{19}$	1,14	-
11	$Cd^G \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Cd}^{-1}$	$8 \cdot 10^{55}$	2,09	2,09
12	$Cd^G \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Cd}^{-1}$	$3 \cdot 10^{52}$	1,47	1,47
13	$Te_i^- + Cd^G \leftrightarrow CdTe + e^-$	$K_{12} = [Te_i^-] \cdot n^{-1} \cdot P_{Cd}$	$4 \cdot 10^7$	1,19	1,19
14	$0 \leftrightarrow e^- + h^+$	$n \cdot p = K_i = f(T_p)$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50	1,50
15	$n + [V_{Cd}^-] + 2 \cdot [V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] = p + 2 \cdot [Cd_i^{2+}] + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}]$				
Модель дефектів за роботою [187]					
16	$Cd^G \leftrightarrow Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K_8 = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Cd}^{-1}$	$3 \cdot 10^{52}$	1,47	1,47
17	$Cd^G \leftrightarrow Cd_i^{2+} + 2e^-$	$K_9 = [Cd_i^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Cd}^{-1}$	$8 \cdot 10^{55}$	2,09	2,09
18	$Cd_{Cd}^0 + e^- \leftrightarrow V_{Cd}^- + Cd^G$	$K_{11} = [V_{Cd}^-] \cdot n^{-1} \cdot P_{Cd}$	$8 \cdot 10^{11}$	2,08	2,08
19	$Te_i^- + Cd^G \leftrightarrow CdTe + e^-$	$K_{12} = [Te_i^-] \cdot n^{-1} \cdot P_{Cd}$	$4 \cdot 10^7$	1,19	1,19
20	$Cd_i^0 \leftrightarrow Cd_i^+ + e^-$	$K_1 = [Cd_i^+] \cdot n \cdot [Cd_i^0]^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	0,02	0,02
21	$Cd_i^+ \leftrightarrow Cd_i^{2+} + e^-$	$K_2 = [Cd_i^{2+}] \cdot n \cdot [Cd_i^+]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,21	0,20
22	$V_{Cd}^0 \leftrightarrow V_{Cd}^- + h^+$	$K_3 = [V_{Cd}^-] \cdot p \cdot [V_{Cd}^0]^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,05	0,20
23	$V_{Cd}^{2-} \leftrightarrow V_{Cd}^- + e^-$	$K_4 = [V_{Cd}^-] \cdot n \cdot [V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,70	0,80
24	$V_{Te}^+ \leftrightarrow V_{Te}^{2+} + e^-$	$K_{15} = [V_{Te}^{2+}] \cdot n \cdot [V_{Te}^+]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,50	0,50
25	$V_{Te}^0 \leftrightarrow V_{Te}^+ + e^-$	$K_{V_{Te}} = [V_{Te}^+] \cdot n \cdot [V_{Te}^0]^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	0,40	0,40
26	$Te_i^0 \leftrightarrow Te_i^- + h^+$	$K_{Te_i} = [Te_i^-] \cdot p \cdot [Te_i^0]^{-1}$	$2,44 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0,80	0,80
27	$Te_i^- + V_{Cd}^{2-} \leftrightarrow Te_{Cd}^{2+} + 5e^-$	$K_{14} = [Te_{Cd}^{2+}] \cdot n^5 \cdot [Te_i^-]^{-1} \cdot [V_{Cd}^{2-}]^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{82}$	3,76	3,76
28	$Te_{Cd}^0 \leftrightarrow Te_i^{2+} + 2e^-$	$K_{16} = [Te_{Cd}^{2+}] \cdot n^2 \cdot [Te_{Cd}^0]^{-1}$	$8,75 \cdot 10^{13} \cdot T^{3/2}$	0,40	0,40
29	$0 \leftrightarrow e^- + h^+$	$n \cdot p = K_i = f(T_p)$	$5 \cdot 10^{39}$	1,50	1,50
30	$n + [V_{Cd}^-] + 2 \cdot [V_{Cd}^{2-}] + [Te_i^-] = p + 2 \cdot [Cd_i^{2+}] + [Cd_i^+] + 2 \cdot [V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + 2 \cdot [Te_{Cd}^{2+}]$				

Сумісний розв'язок систем рівнянь у рядках (1)-(8), (9)-(15) та (9)-(23) для трьох різних моделей відповідно, дає можливість визначити концентрацію ансамблю ТД у матеріалі для випадку повної рівноваги через константи КР  $K$  та парціальний тиск пари кадмію  $P_{Cd}$  або температуру відпалу зразків  $T_p$ . Розрахунки проведені як чисельними методами, так і аналітично. У результаті розв'язку систем рівнянь нами в аналітичному вигляді [183, 184] одержані вирази для визначення концентрації електронів у монокристалах. Відповідні співвідношення мають вигляд:

для першої моделі

$$A_1 \cdot n^4 + B_1 \cdot n^3 - C_1 \cdot n - 2 \cdot D_1 = 0, \quad (4.1)$$

$$\text{де } A_1 = \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_F}{K_3 \cdot K_4 \cdot K_r \cdot P_{Cd}}; \quad B_1 = 1 + \frac{K_1 \cdot K_F}{K_3 \cdot K_r \cdot P_{Cd}}; \quad C_1 = K_i + K_r \cdot P_{Cd}; \quad D_1 = 2 \cdot K_2 \cdot P_{Cd},$$

для другої моделі

$$A_2 \cdot n^4 + B_2 \cdot n^3 - C_2 \cdot n - D_2 = 0, \quad (4.2)$$

$$\text{де } A_2 = 2 \cdot K_{10} \cdot P_{Cd}; \quad B_2 = P_{Cd} + K_{11} + K_{12}; \quad C_2 = K_i \cdot P_{Cd}; \quad D_2 = 2 \cdot K_8 \cdot P_{Cd}^2 + 2 \cdot K_9 \cdot P_{Cd}^2.$$

для третьої моделі

$$A_3 \cdot n^4 + B_3 \cdot n^3 - C_3 \cdot n - 2 \cdot D_3 = 0, \quad (4.3)$$

$$\text{де } A_3 = 2 \cdot K_{10}; \quad B_3 = P_{Cd}^2 + K_{10} \cdot P_{Cd} + K_{12} \cdot P_{Cd}; \quad C_3 = K_i \cdot P_{Cd}^2 + K_8 \cdot K_{15} \cdot P_{Cd}; \\ D_3 = 2 \cdot K_8 \cdot P_{Cd}^3 + 2 \cdot K_9 \cdot P_{Cd}^3 + 2 \cdot K_{10} \cdot K_{12} \cdot K_{14}.$$

Таким чином, для всіх трьох моделей маємо алгебраїчні рівняння в які  $n$  входить у четвертій степені, хоча сталі у співвідношеннях для різних моделей суттєво відрізняються.

Більшість вимірювань провідності та концентрації носіїв заряду у зразках телуриду кадмію проводяться при температурах близьких до кімнатної, хоча самі монокристали вирощують при високих температурах. У результаті реальний стан ансамблю ТД у напівпровіднику буде відповідати

частковій рівновазі при деякій проміжній температурі. При цьому кінцева концентрація дефектів буде тим ближчою до рівноважної, при температурі вирощування монокристалів, чим більшою є швидкість охолодження зразків. Це, ще в більшій мірі стосується плівкових зразків, де швидкості охолодження набагато більші ніж у монокристалів. У цьому випадку співставлення розрахункових та експериментальних результатів буде більш адекватним, якщо стан ансамблю ТД у матеріалі описувати моделлю часткової рівноваги або гартування [18, 32]. На момент початку досліджень подібні роботи були відсутні.

При розрахунках концентрації власних дефектів у випадку гартування напівпровідника до систем рівнянь, що описують рівноважний стан дефектів застосовувались додаткові рівняння. Для першої моделі дефектів додаткові рівняння будуть мати вигляд:

$$[Cd_i^+] + [Cd_i^{2+}] + [Cd_i^0] = [Cd_i]_{tot} = f(T_p), \quad (4.4)$$

$$[V_{Cd}^-] + [V_{Cd}^{2-}] + [V_{Cd}^0] = [V_{Cd}]_{tot} = f(T_p), \quad (4.5)$$

де  $[Cd_i]_{tot}$ ,  $[V_{Cd}]_{tot}$  - сумарні концентрації дефектів у зразках у випадку повної рівноваги.

Для системи КР, що відповідають другій моделі описати процеси гартування неможливо, тому що рівняння у рядках (9)-(15) таблиці 4.1 визначають лише рівноважні процеси між твердою фазою та насиченою парою при відпалюванні монокристалу. Відповідно розрахунок випадку гартування дефектів не проводився.

У випадку третьої моделі дефектів до рівнянь (4.4) і (4.5) необхідно долучити наступні співвідношення:

$$[Te_i^-] + [Te_i^0] = [Te_i]_{tot} = f(T_p), \quad (4.6)$$

$$[V_{Te}^+] + [V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^0] = [V_{Te}]_{tot} = f(T_p), \quad (4.7)$$

$$[Te_{Cd}^{2+}] + [Te_{Cd}^0] = [Te_{Cd}]_{tot} = f(T_p), \quad (4.8)$$



Розв'язок розширених таким чином систем рівнянь дозволяє розрахувати концентрацію ТД у зразках підданих закалюванню залежно від технологічних параметрів вирощування та відпалювання телуриду кадмію, а також температури дослідження монокристалів. Слід зауважити, що одержана система рівнянь є перевизначеною, тобто кількість співвідношень у ній перевищує число невідомих концентрацій дефектів. Це обумовлено тим, що деякі рівняння є взаємно зв'язаними.

Як і для випадку повної рівноваги крім чисельних розрахунків, нами одержані аналітичні вирази, які визначають концентрації вільних носіїв заряду у швидко охолодженому матеріалі через константи КР. Для першої моделі дефектів [18, 36] це рівняння має вигляд:

$$n + \frac{[V_{Cd}]_{tot} \cdot n \cdot K_4 \cdot K_3}{n \cdot K_4 \cdot K_3 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4} + \frac{2 \cdot n^2 \cdot K_3 \cdot [V_{Cd}]_{tot}}{n \cdot K_3 \cdot K_4 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4} - \frac{K_i}{n} - \frac{[Cd_i]_{tot} \cdot K_1 \cdot n}{n \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + n^2} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [Cd_i]_{tot}}{n \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + n^2} = 0. \quad (4.9)$$

Для третьої моделі аналогічне співвідношення досить складне і може бути записане так:

$$n + \frac{[V_{Cd}]_{tot} \cdot n \cdot K_4 \cdot K_3}{n \cdot K_4 \cdot K_3 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4} + \frac{2 \cdot n^2 \cdot K_3 \cdot [V_{Cd}]_{tot}}{n \cdot K_3 \cdot K_4 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4} + \frac{n \cdot K_{Te_i} \cdot [Te_i]_{tot}}{n \cdot K_{Te_i} + K_i} - \frac{K_i}{n} - \frac{[Cd_i]_{tot} \cdot K_1 \cdot n}{n \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + n^2} - \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot [Cd_i]_{tot}}{n \cdot K_1 + K_1 \cdot K_2 + n^2} - \frac{2 \cdot K_{15} \cdot [V_{Te}]_{tot}}{n \cdot K_{V_{Te}} + K_{15} \cdot K_{V_{Te}} + n^2} - \frac{n \cdot K_{V_{Te}} \cdot [V_{Te}]_{tot}}{n \cdot K_{V_{Te}} + K_{15} \cdot K_{V_{Te}} + n^2} - \frac{[V_{Cd}]_{tot} \cdot [Te_i]_{tot} \cdot K_{Te_i} \cdot K_{14} \cdot K_3}{n^2 \cdot (n \cdot K_4 \cdot K_3 + n^2 \cdot K_3 + K_i \cdot K_4) \cdot (n \cdot K_{Te_i} + K_i)} = 0. \quad (4.10)$$

Результати чисельного розрахунку концентрації ТД та носіїв заряду у телуриді кадмію залежно від  $P_{Cd}$  для випадку повної рівноваги та гартування з використанням першої та третьої моделі наведені на рис. 4.1 та 4.3. Відповідно для другої моделі результати розрахунків у випадку повної рівноваги представлені на рис. 4.2.

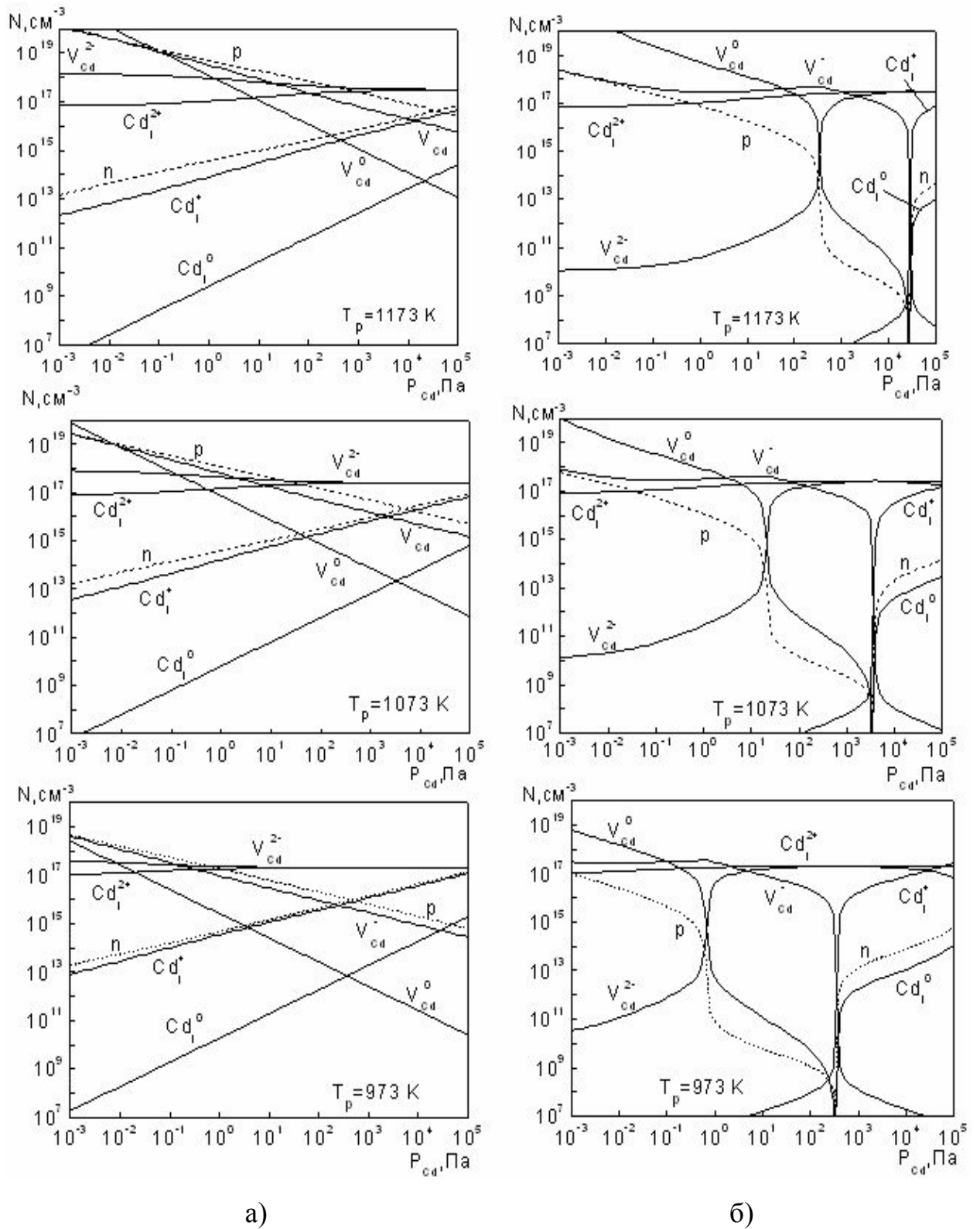


Рис. 4.1. Залежність концентрації власних ТД та носіїв струму від парціального тиску пари кадмію при різних температурах відпалу  $T_p$  кристалів CdTe. Перша модель дефектів: повна рівновага (а); гартування (б).

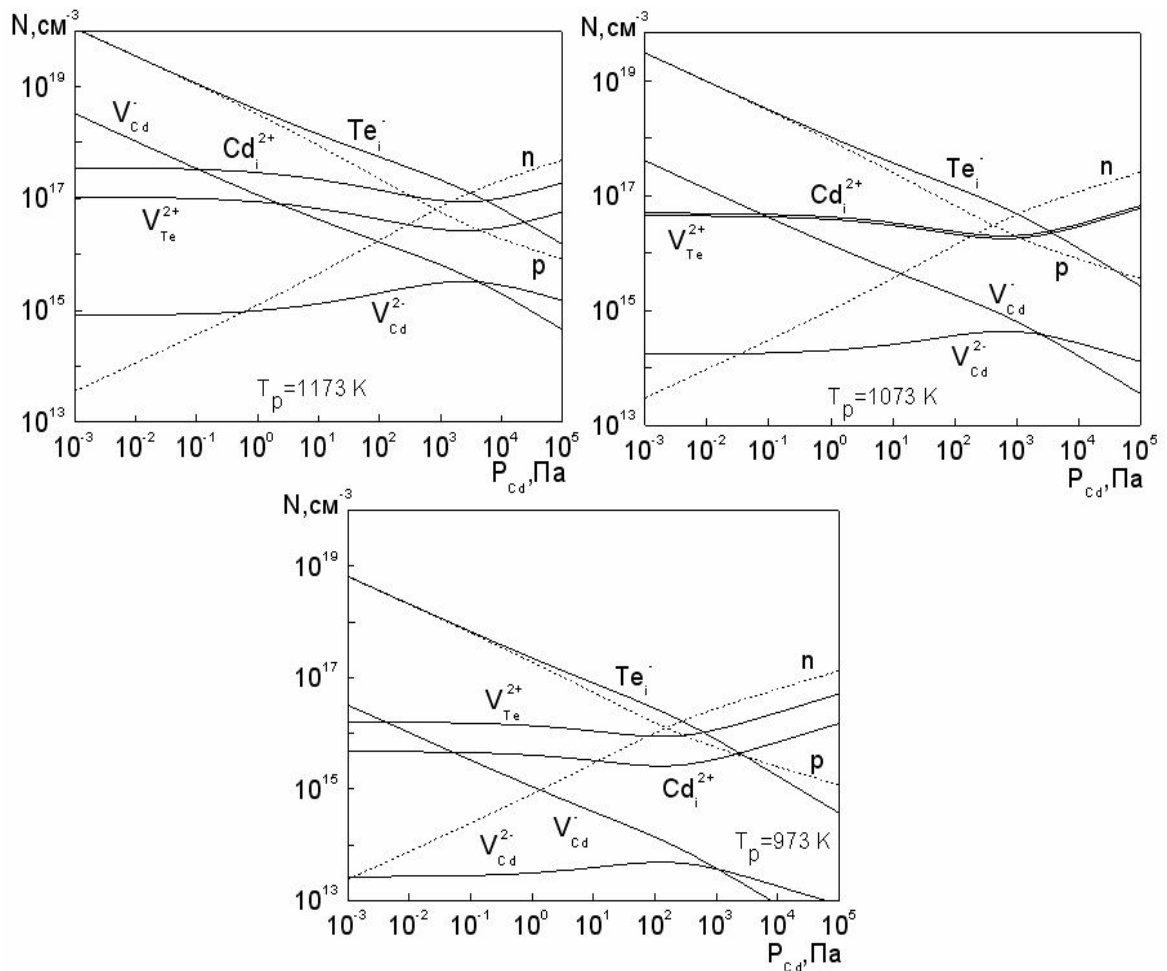


Рис. 4.2. Залежність концентрації власних ТД та носіїв струму від  $P_{Cd}$  при різних  $T_p$  монокристалів CdTe. Розрахунок згідно другої моделі

На рис.4.4 представлені залежності  $N \cdot 10^3 / T$  для трьох різних моделей при  $P_{Cd} = 600$  Па. Зміна концентрації вільних електронів від температури відпалювання зразків (модель 2) при різних тисках пари кадмію наведена на рис. 4.5 тут же представлені експериментальні результати визначення концентрації носіїв заряду у матеріалі згідно роботи [20].

Оскільки основним параметром телуриду кадмію, який визначається експериментально і може бути порівняним з результатами моделювання є його холівська концентрація носіїв заряду, у роботі з використанням співвідношення  $n_H = n - p$ , де  $p = K_i / n$  був проведений розрахунок цієї величини залежно від тиску пари кадмію при відпалі матеріалу. Відповідні залежності холівської концентрації зарядоносіїв від  $P_{Cd}$  для різних моделей ансамблю ТД та швидкості охолодження зразків наведені на рис.4.6.

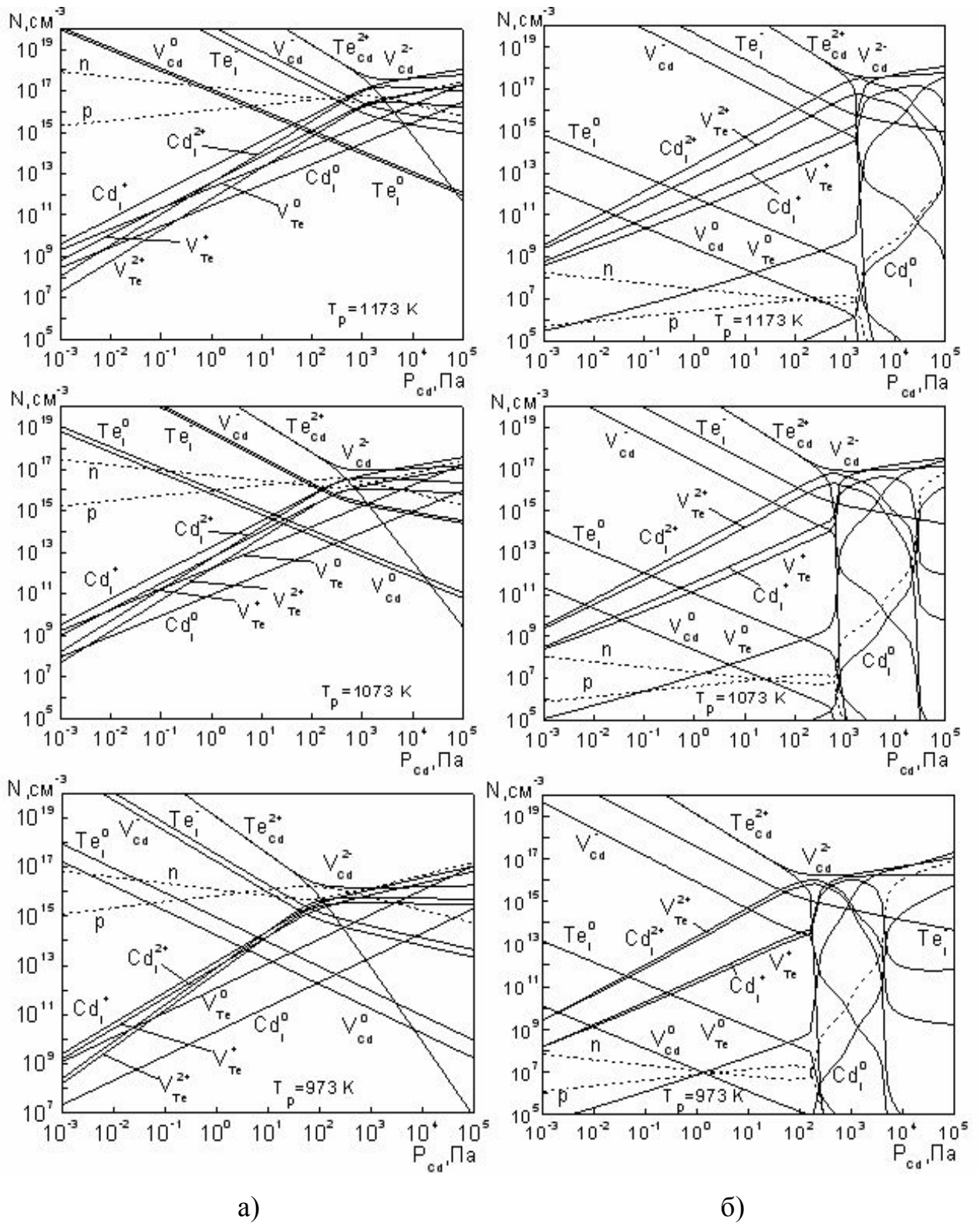


Рис. 4.3. Залежність концентрації власних ТД та носіїв струму від парціального тиску пари кадмію при різних температурах відпалу  $T_p$  монокристалів CdTe. Друга модель дефектів: повна рівновага (а); гартування (б)

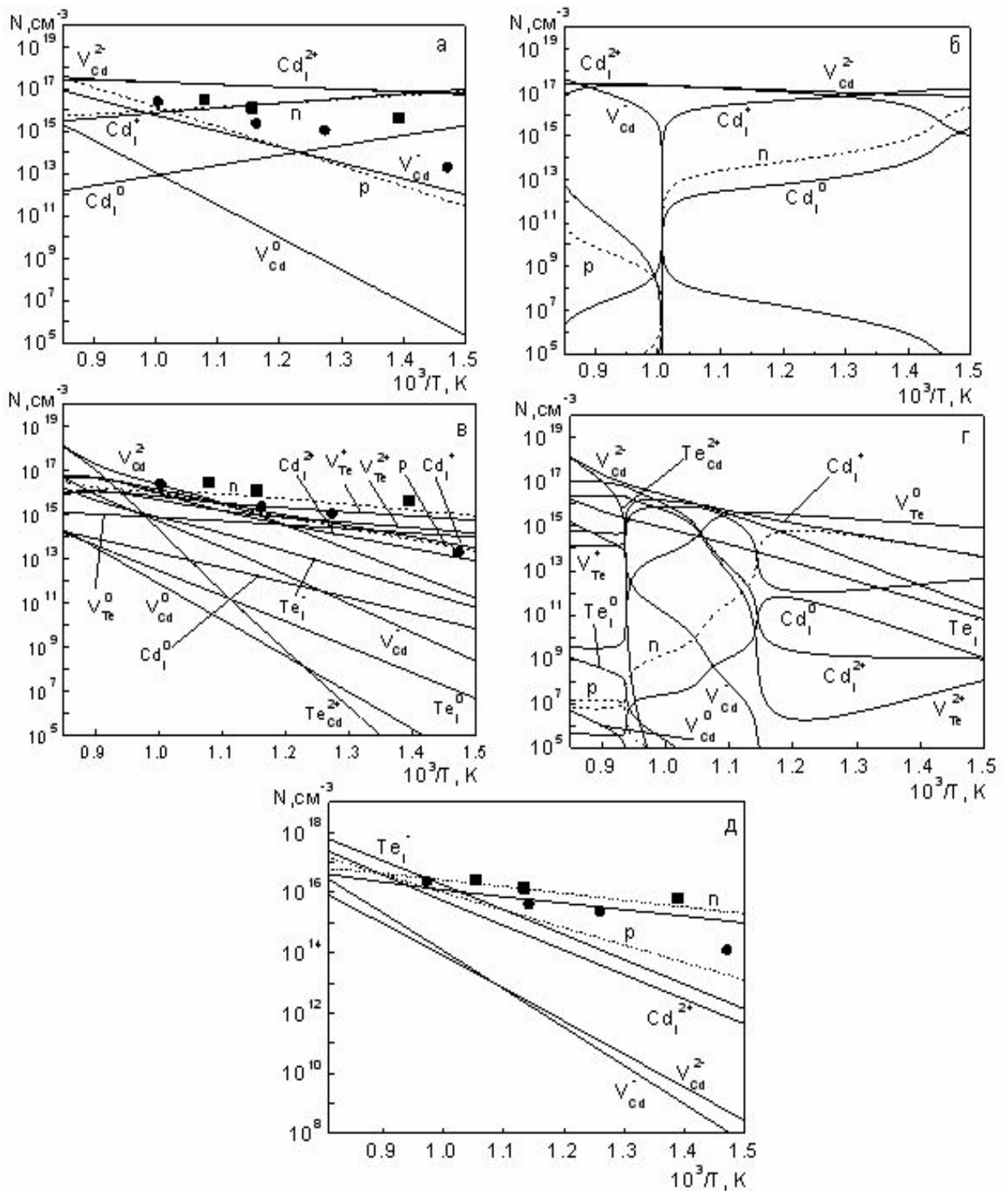


Рис. 4.4. Залежність концентрації власних ТД та носіїв струму від температури відпалу кристалів CdTe при  $P_{Cd} = 600$  Па. Перша модель дефектів: повна рівновага (а); гартування (б). Третя модель дефектів: повна рівновага (в); гартування (г). Друга модель дефектів: повна рівновага (д); ■- експериментальні дані з концентрації дірок [40], ●- [53]

Рис. 4.5. Залежність концентрації електронів від  $T_p$  при різних тисках пари кадмію  $P_{Cd}$ ; ● – експериментальні данні [20].

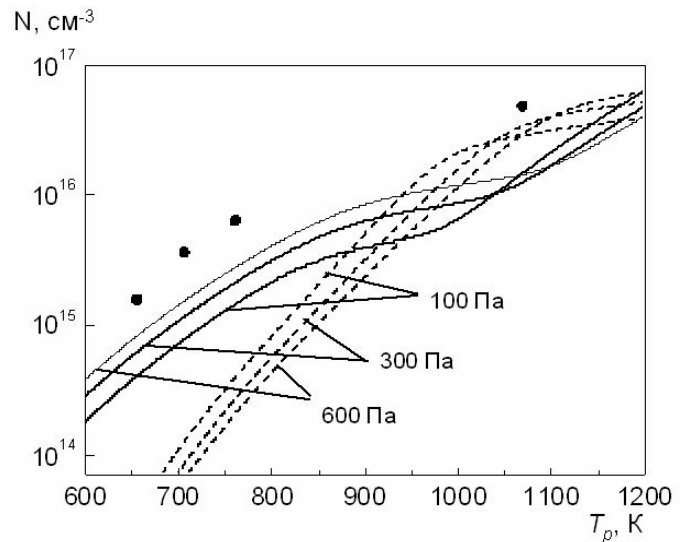
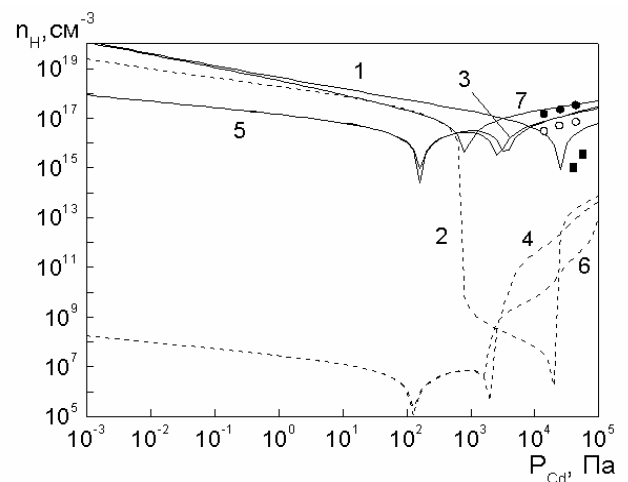


Рис. 4.6. Порівняння результатів розрахунків холівської концентрації носіїв заряду з експериментальними даними [21, 25]. 1- повна рівновага, 2 – гартування: модель дефектів [188]; 3, 4, 5, 6 - модель дефектів [21, 25], 3,4 набір констант [188], 5, 6 - набір констант [21, 25]; 7- друга модель повна рівновага. Температура відпалювання  $T_p = 1173$  К. Експериментальні дані про концентрацію електронів ■ - [36], ○- [40], ●- [41].



Крім того, згідно результатів моделювання були побудовані тривимірні залежності  $n_H$  від тиску металу та температури у процесі відпалювання (рис. 4.7). Це в свою чергу дозволило встановити технологічні параметри, які відповідають зміні типу провідності монокристалу при термообробці.

Результати розрахунків ансамблю ТД у телуриді кадмію за першою моделлю (рис.4.1 а) дозволили встановити, що в області досліджених надлишкових тисків кадмію переважаючими дефектами у матеріалі є міжвузлові атоми кадмію -  $Cd_i^{2+}$ .

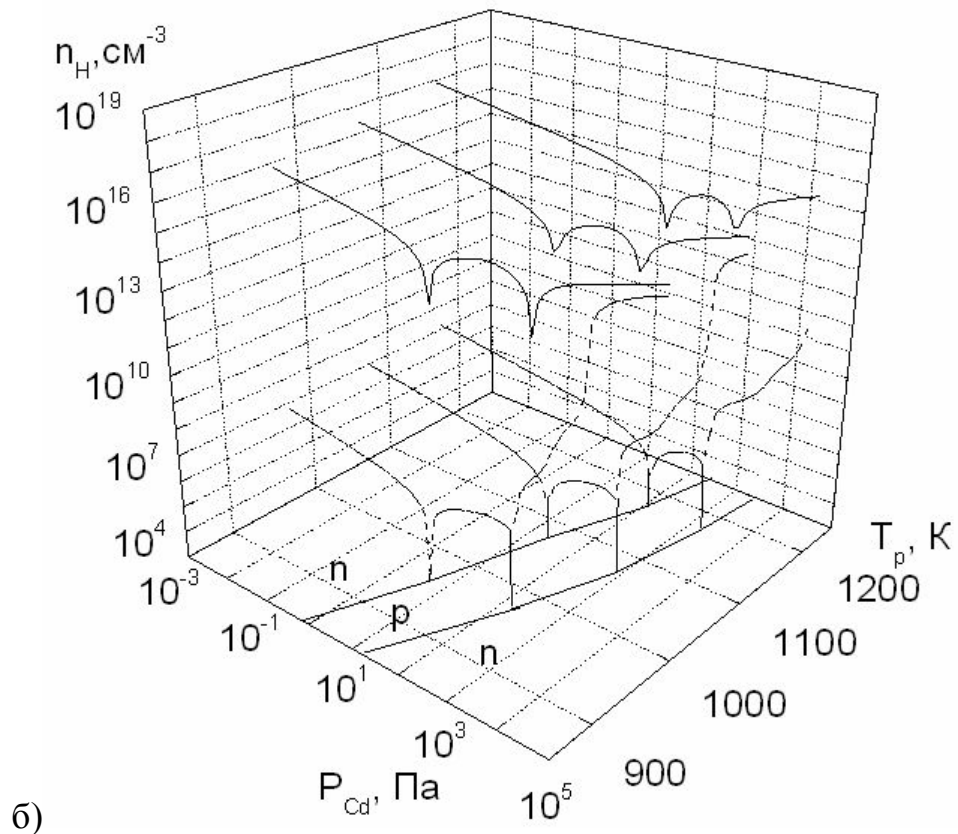
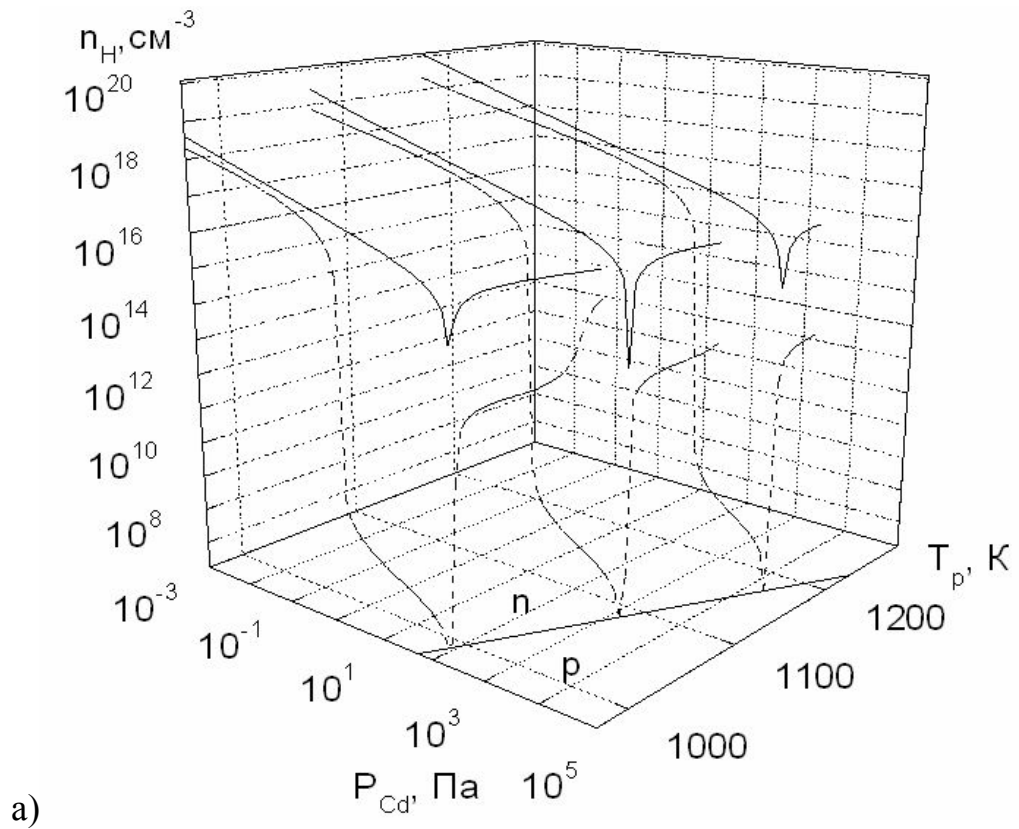


Рис. 4.7. Залежність холівської концентрації носіїв заряду від тиску пари кадмію та температури відпалу при повній рівновазі дефектів та гартуванні: перша модель дефектів (а), третя модель дефектів (б). На рисунку відмічені області, що відповідають різним типам провідності матеріалу

При подальшому збільшенні  $P_{Cd}$  домінуючими стають однозаряджені дефекти  $Cd_i^+$ . Концентрація незаряджених дефектів цього типу є значно нижчою ніж заряджених.

В області низьких тисків кадмію структурночутливі властивості напівпровідника визначаються вакансіями  $V_{Cd}^-$  та  $V_{Cd}^0$ . Оскільки заряджені міжвузлові атоми кадмію є донорами, а заряджені вакансії – акцепторами, при зменшенні  $P_{Cd}$  у процесі відпалювання халькогеніду відбувається зниження концентрації електронів з подальшою інверсією типу провідності матеріалу з  $n$  на  $p$  (рис. 4.1 а). В області малих тисків кадмію при зменшенні  $P_{Cd}$  провідність CdTe зростає внаслідок збільшення у матеріалі концентрації дірок. Гартування зразків приводить до суттєвої зміни стану ансамблю ТД у матеріалі (рис. 4.1 б), як результат, у деякому діапазоні тисків кадмію його опір збільшується майже на вісім порядків. Значення відповідних тисків та ширина цього діапазону визначаються температурою відпалювання CdTe. При зменшенні  $T_p$  зразків інтервал тисків кадмію де халькогенід стає напівізолюючим розширюється та зміщується в область менших  $P_{Cd}$  (рис. 4.1 б). Крім цього, на залежності  $n_H - P_{Cd}$  спостерігається область тисків, де концентрація носіїв зменшується не так значно (у 2-3 рази порівняно з матеріалом у рівноважному стані), а сам матеріал має проміжну провідність.

Для другої моделі дефектоутворення (рис. 4.2) характерним є домінування дефектів за підґраткою телуру -  $Te_i^-$  ( $P_{Cd} < 10^3 - 10^4$  Па) та  $V_{Te}^{2+}$  ( $P_{Cd} > 10^3 - 10^4$  Па). Лише при високих температурах відпалу ( $T_p > 1073$  К) та високих тисках кадмію ( $P_{Cd} > 10^4$  Па) переважальним дефектом стає міжвузловий  $Cd_i^{2+}$  (рис. 4.2 а, б). Слід зазначити, що отримані нами результати добре корелюють з даними моделювання наведеними у роботах [43-51, 55-60].

Розрахунки ансамблю ТД згідно третьої моделі показали, що в області високих тисків кадмію структурночутливі властивості матеріалу визначаються міжвузловими атомами  $Cd_i^{2+}$  (у невеликому інтервалі



технологічних параметрів -  $Cd_i^+$ ), у той час як при малих  $P_{Cd}$  дефектами, що домінують є  $V_{Cd}^{2-}$  та  $Te_{Cd}^{2+}$  (рис. 4.3 а). При цьому концентрація останніх дефектів при зменшенні  $P_{Cd}$  збільшується дуже швидко виходячи за межі області гомогенності матеріалу, яка у дослідженому діапазоні температур складає  $10^{19}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Це свідчить про можливість утворення у телуриді кадмію, одержаному при  $P_{Cd} < (10^{-1} - 10^2)$  Па (залежно від  $T_p$ ), преципітатів телуру. Одночасно концентрації  $V_{Cd}^{2-}$  та  $Te_{Cd}^{2+}$  у широкому інтервалі технологічних параметрів є практично однаковими (рис. 4.3 а), що повинно приводити до компенсації їх електричних властивостей і як наслідок незалежності концентрації вільних носіїв від тиску кадмію. Цей висновок протирічить результатам роботи [51], але повністю співпадає з висновками авторів [21, 25, 72, 73, 75].

Гартування зразків приводить до різкого (9-10 порядків) зменшення концентрації вільних носіїв у матеріалі при  $P_{Cd} < (10^3 - 10^4)$  Па (рис. 4.3 б). При цьому, провідність халькогеніду виявляється нижчою ніж це передбачає перша модель. Такий напівізолюючий матеріал може бути використаний в якості високоефективних датчиків гама та рентгенівського випромінювання.

Слід відмітити, що третя модель, як перша і друга, передбачає зміну провідності матеріалу з  $n$  на  $p$  при зменшенні  $P_{Cd}$  (рис. 4.1-4.3). Відповідні значення критичних тисків кадмію збільшуються при зростанні температури відпалювання матеріалу. При цьому тиски при яких відбувається інверсія провідності напівпровідника передбачені двома моделями є досить близькими. Це ж стосується провідності CdTe в області великих  $P_{Cd}$  (рис.4.6).

Характерною особливістю поведінки матеріалу при використанні третьої моделі дефектоутворення є додаткова зміна його типу провідності з  $p$  на  $n$  в області наднизьких тисків кадмію (рис.4.3 б, рис.4.6 б). Ці технологічні умови відповідають відпалу телуриду кадмію під надлишковим тиском телуру. Виникнення матеріалу  $n$ -типу провідності у цій області обумовлено зміщенням міжвузлового атому  $Te_i$  на місце  $V_{Cd}$  з утворенням

антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}^{2+}$ , який є донором. Це можливо внаслідок того, що ентальпія утворення цього дефекту ( $\Delta H_{Te_{Cd}} = 3,76$  eВ) є меншою ніж ентальпія утворення вакансії кадмію ( $\Delta H_{V_{Cd}} = 4,75$  eВ) [21, 25, 67].

Відзначимо, що утворення телуриду кадмію  $n$ -типу провідності при відпалі у парах телуру спостерігалось експериментально у роботі [68] але автори досліджували матеріал легований хлором. Аналогічні результати, з використанням дещо спрощеної порівняно з даною моделлю, отримали автори роботи [56], які теж досліджували легований халькогенід. Зміну типу провідності монокристалу при низьких тисках пари кадмію вони пояснювали саме утворенням антиструктурного дефекту  $Te_{Cd}^{2+}$ . Наші розрахунки однак свідчать, що у багатьох випадках, концентрація цих дефектів яка необхідна для зміни типу провідності халькогеніду з  $p$  на  $n$ , лежить за межами гомогенності напівпровідника. Такий випадок у власному матеріалі, як правило, важко дослідити експериментально.

З рис. 4.6. видно, що при використанні відмінних одна від одної моделей дефектоутворення та наборів констант КР запропонованих авторами [18, 36, 41-42, 51] при високих тисках парів кадмію спостерігається досить добра кореляція між результатами моделювання та експериментальними значеннями  $n$ . Це цілком зрозуміло, оскільки відповідні константи КР були одержані в результаті оптимізації розв'язку багатофакторної задачі саме у області високих значень  $P_{Cd}$ . При більш низьких тисках кадмію (в матеріалі збагаченому телуром) між даними розрахованими за різними моделями помітні великі розбіжності, що дозволяє робити вибір найбільш достовірних з них.

#### **4.2. Квазіхімічний опис ансамблю ТД у плівках CdTe для випадків повної рівноваги та гартування [186, 187, 189, 190]**

При дослідженні процесів дефектоутворення у монокристалах CdTe, було виявлено, що використані нами моделі дефектоутворення з

відповідними наборами констант КР досить добре описують експериментальні дані [40-42, 51, 53]. Але умови одержання та післяростової обробки монокристалів суттєво різняться від технологічних умов одержання плівок. Відповідно висновки про можливість застосування тієї чи іншої моделі дефектоутворення при розрахунках ансамблю ТД у плівках CdTe, які зроблені базуючись лише на результатах дослідження монокристалів телуриду кадмію, можуть привести до помилкових результатів.

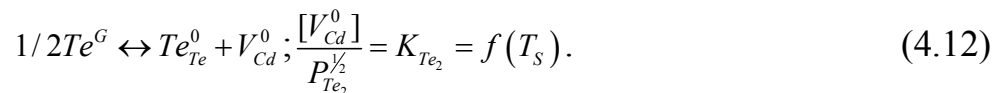
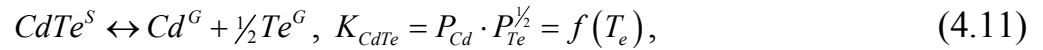
Тому виникає необхідність застосування найреалістичніших моделей для розрахунку концентрації ТД в плівках CdTe, з метою подальшого порівняння отриманих результатів з експериментальними даними та виявлення найбільш адекватної моделі дефектоутворення.

Необхідно відзначити, що при моделюванні ансамблю ТД у тонких плівках, як і для монокристалів, слід розглядати два крайніх випадки: повної рівноваги і гартування дефектів. Це пов'язано з тим, що для отримання структурно досконалих плівок використовуються високотемпературні режими конденсації плівок  $T_s=673-823$  К (повна рівновага дефектів), з подальшим швидким охолодженням зразків до кімнатної температури (гартування).

Крім того, існує потреба адаптування методики розрахунку ансамблю ТД, застосованої для вивчення відпалювання монокристалів при надлишковому тиску пари компонентів з'єднання, для випадку дефектоутворення у плівках одержаних методом КЗО. Таке адаптування можна здійснити за рахунок встановлення зв'язку між температурою випарника  $T_e$  та тисками пари кадмію і телуру, утворених у результаті дисоціації халькогеніду при його випаровуванні. У подальшому необхідно розглянути перенесення пари від випарника до підкладки (у цьому розділі цей процес не враховується) та рівновагу пари компонентів з'єднання з ТД у твердій фазі при температурі підкладки  $T_s$ .

Тоді для опису стану повної рівноваги власних дефектів у плівках CdTe можуть бути використані системи КР, наведені у таблиці 4.1, однак їх

необхідно доповнити двома додатковими співвідношеннями. Перше з них описує випаровування сполуки при температурі випарника  $T_e$  і враховує її дисоціацію при переході із твердої фази ( $S$ ) у пару ( $G$ ). Друге рівняння характеризує рівновагу „пара телуру - конденсат” з утворенням власних дефектів у плівці CdTe при температурі осадження (підкладки)  $T_s$  [187].



Необхідно відзначити, що ці рівняння можуть бути записані з використанням значень рівноважних тисків як металу  $P_{Cd}$  так і халькогену  $P_{Te}$ . При цьому перехід від значень парціальних тисків кадмію до тисків телуру та навпаки у реакціях (4.11-4.12) можна здійснити відповідною зміною константи КР [70].

Розв'язок нових систем КР проводився за методикою застосованою у випадку монокристалів з врахуванням тисків рівноважної пари як металу так і халькогену. Результати моделювання ансамблю ТД у плівках CdTe залежно від температури випарника  $T_e$ , при різних температурах підкладки  $T_s$  для різних моделей дефектоутворення представлені на рис. 4.8-4.10. Стан власних дефектів у плівках виявився подібним до отриманого у випадку монокристалів, але при цьому проявляються і деякі особливості його поведінки, які визначаються іншими діапазонами температур та тисків пари при конденсації тонких шарів.

Зокрема результати моделювання у типовому для конденсації плівок методом КЗО діапазоні температур випарника (873-1173 К), показують, що при збільшенні  $T_e$  відбувається насичення плівки металом, при цьому у ролі домінуючого дефекту донорного типу залежно від вибору моделі виступає  $Cd_i^{2+}$  (перша модель) або вакансії телуру  $V_{Te}^{2+}$  (друга модель),  $V_{Te}^+$  (третья модель).

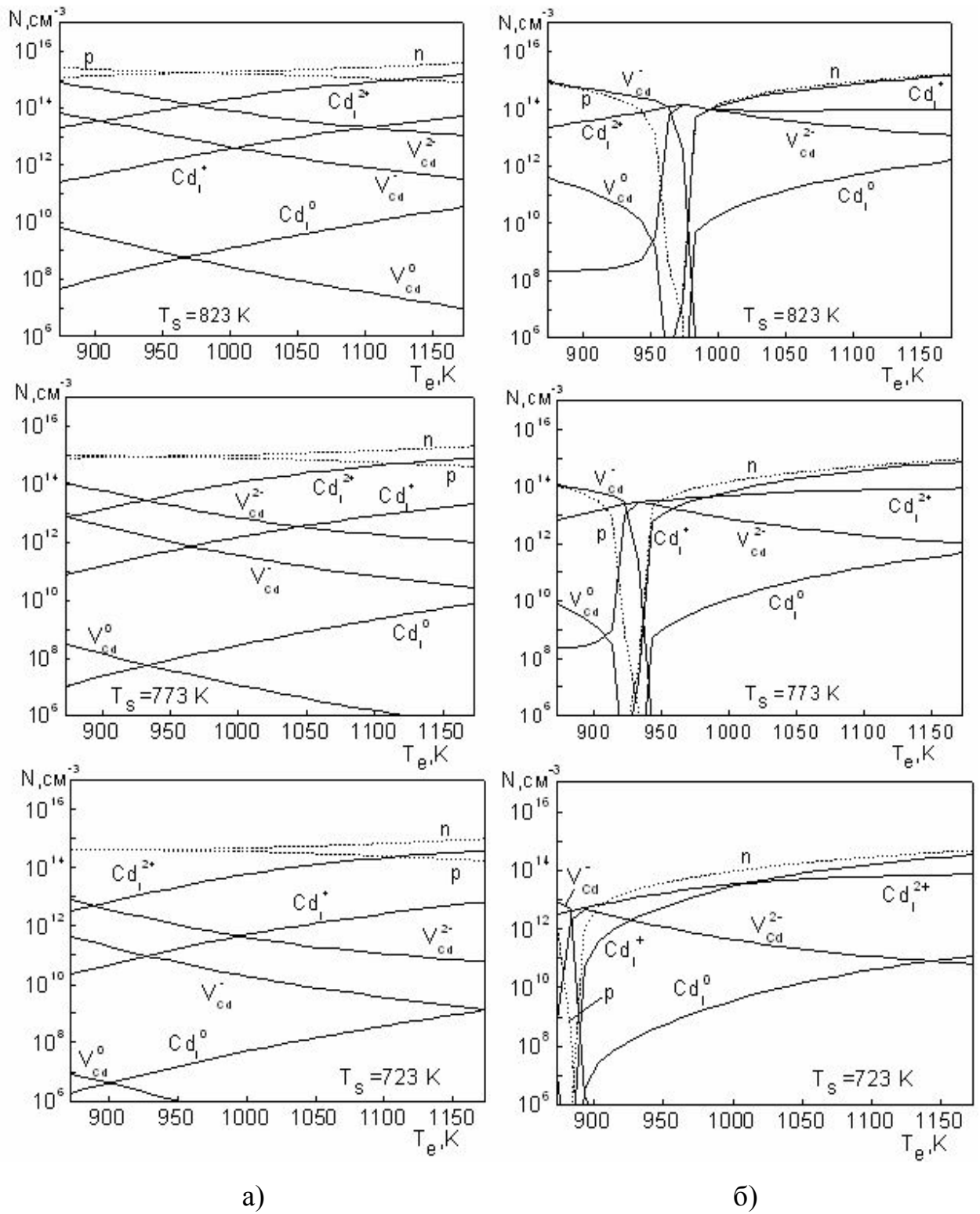


Рис. 4.8. Залежність концентрації ТД в плівках CdTe від температури випарника  $T_e$ , при різних температурах підкладки  $T_s$ . Перша модель дефектів: повна рівновага (а); гартування (б)

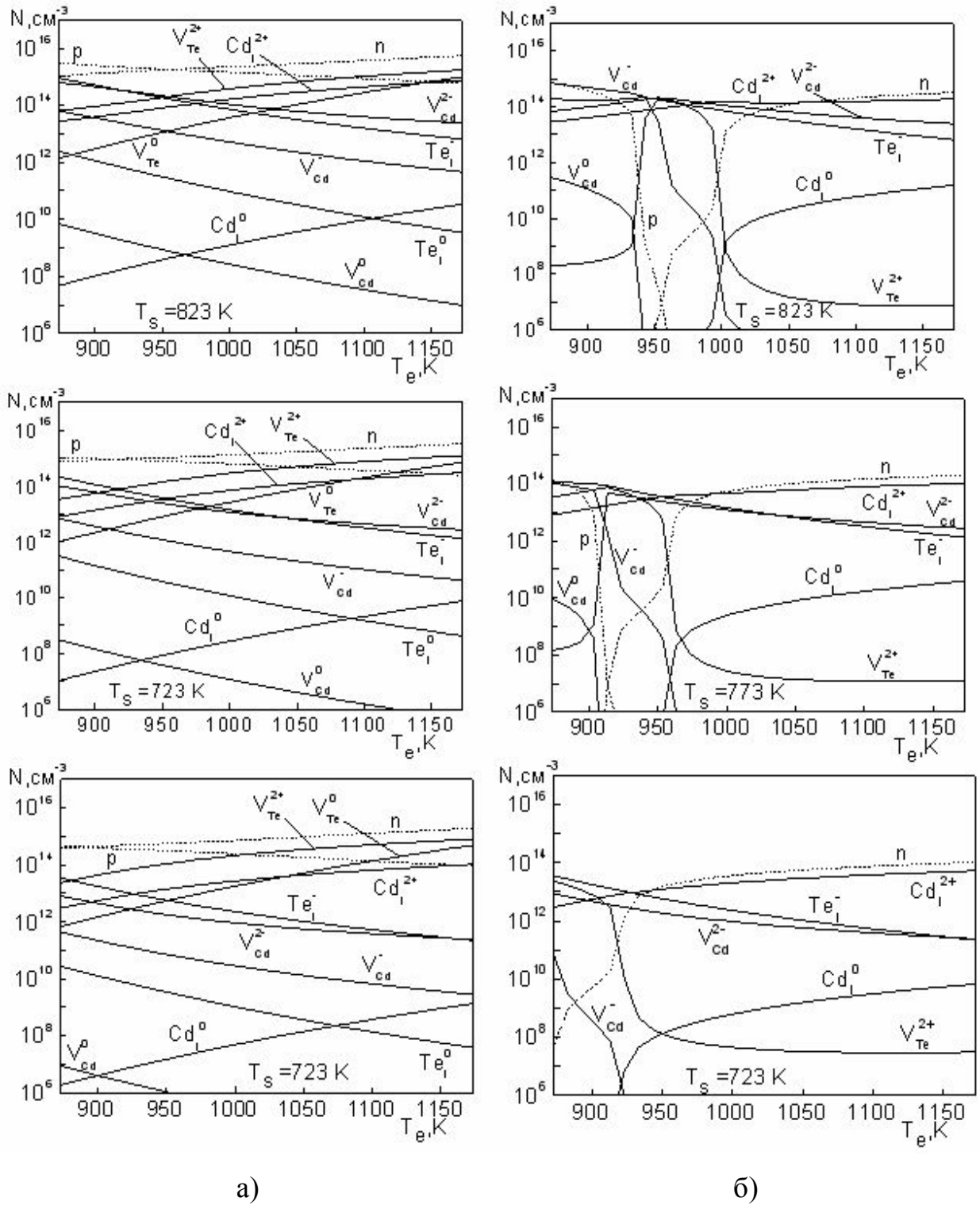


Рис. 4.9. Залежність концентрації ТД в плівках CdTe від температури випарника  $T_e$ , при різних температурах підкладки  $T_s$ . Друга модель дефектів: повна рівновага (а); гартування (б)

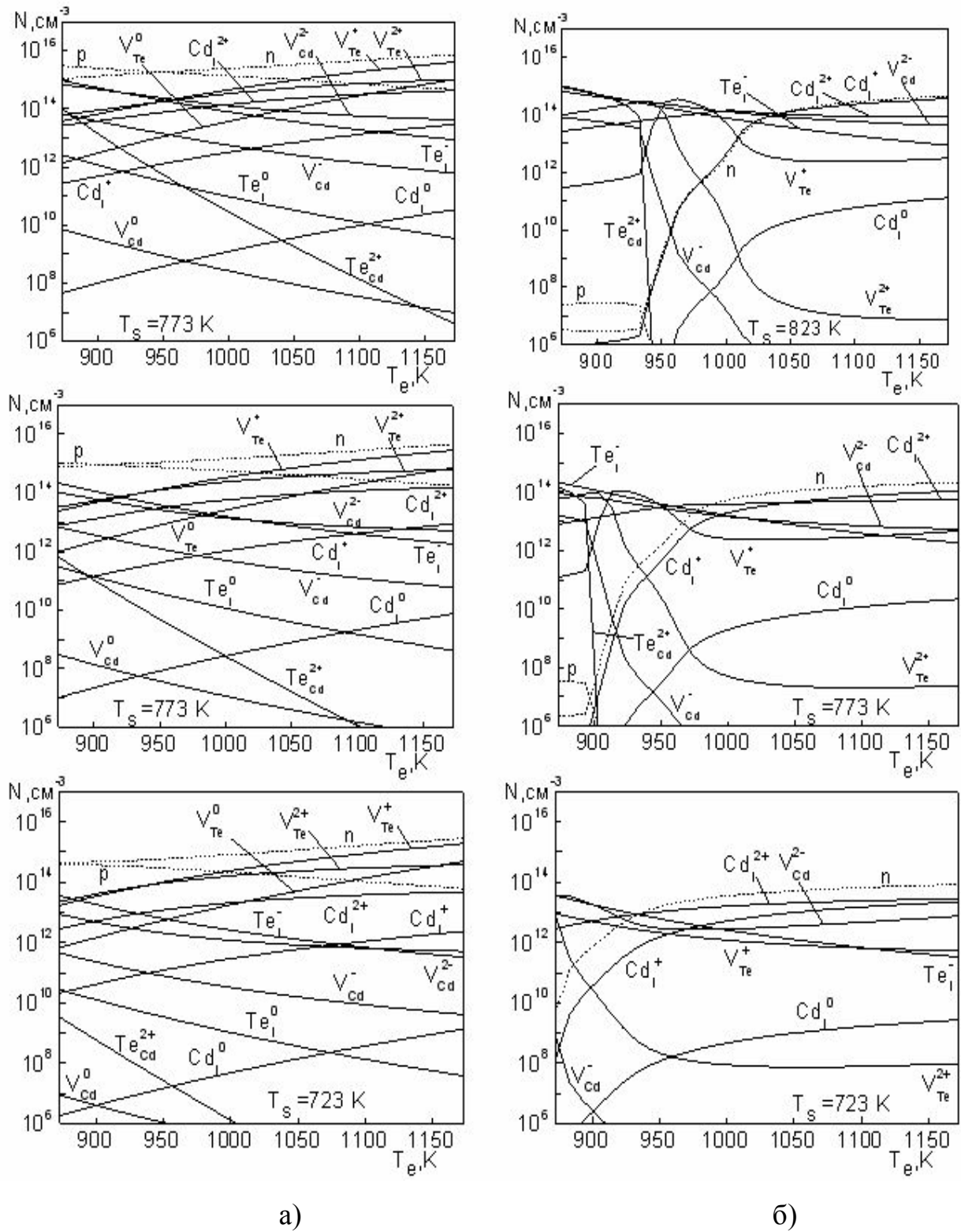


Рис. 4.10. Залежність концентрації ТД в плівках CdTe від температури випарника  $T_e$ , при різних температурах підкладки  $T_s$ . Третя модель дефектів: повна рівновага (а); гартування (б)

У результаті напівпровідник при  $T_e > (950-1000)$  К має  $n$ -тип провідності. Це можна пояснити неконгруентним випаровуванням стехіометричної шихти з суттєвим переважанням парціальних тисків металу при цих температурах [16].

В той же час, спостерігається досить вузький інтервал температур випарника ( $T_e = 950-1000$  К) де відбувається зміна типу провідності зразків та існує можливість одержання матеріалу з переважанням дірок чи електронів.

Зменшення температури випарника до значень  $T_e < 950$  К приводить до збіднення плівки металом та збільшенням концентрації вакансій кадмію  $V_{Cd}^{2-}$  (перша модель) чи міжвузлового телуру  $Te_i^-$  (друга та третя моделі). Це приводить до зміни типу провідності плівок з електронного на дірковий.

Концентрація нейтральних дефектів у плівках CdTe виявилася суттєво нижчою концентрації заряджених і нею у більшості випадків можна знехтувати. Зниження температури підкладки в умовах їх повної рівноваги спричиняє зменшення концентрації власних дефектів та вільних носіїв струму у плівках.

У випадку швидкого охолодження конденсатів CdTe ансамбль ТД у них досить суттєво змінюється. Згідно з першою моделлю домінуючими у матеріалі стають (рис. 4.8 б): у області високих температур випарника - двох та одно (у вузькому інтервалі температур) заряджені міжвузлові атоми кадмію ( $Cd_i^{2+}$ ,  $Cd_i^+$ ); у області низьких температур – однозаряджені вакансії кадмію ( $V_{Cd}^-$ ).

У випадку використанням другої моделі отримані результати близькі до наведених вище (рис.4.9 б): при високих температурах випарника основними дефектами у CdTe є двозаряджені міжвузлові атоми кадмію ( $Cd_i^{2+}$ ), в той час як при низьких  $T_e$  – однозаряджені вакансії кадмію ( $V_{Cd}^-$ ) при  $T_s > 730$  К та однозаряджені міжвузлові атоми телуру ( $Te_i^-$ ) при  $T_s < 730$  К.

Міжвузлові атоми телуру є домінуючими у області малих тисків кадмію і при розрахунках за третьою моделлю. При підвищенні температури



випарника і відповідно тиску кадмію основними дефектами стають двозаряджені міжвузлові атоми кадмію ( $Cd_i^{2+}$ ) при низьких температурах підкладки ( $T_s < 700 K$ ) та однозаряджені при високій.

Залежності концентрації вільних носіїв від технологічних параметрів отримання плівок – температури випарника і підкладки, розраховані з використанням різних моделей наведені на рис. 4.11.

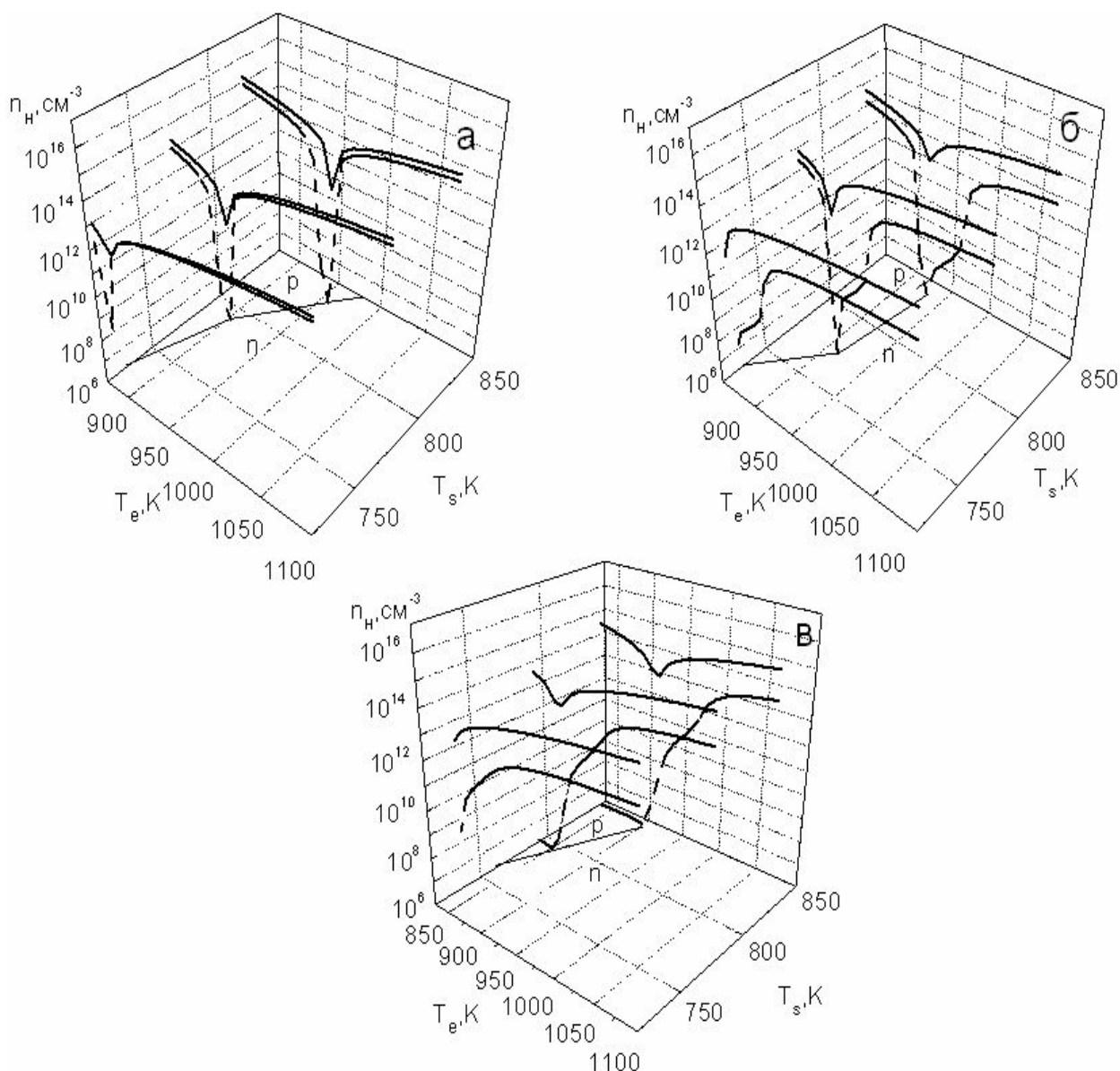


Рис. 4.11. Залежність холівської концентрації вільних носіїв заряду в плівках CdTe від температури випарника  $T_e$  та підкладки  $T_s$ . перша модель дефектів (а), друга модель (б), третя модель (в). Суцільна лінія – випадок повної рівноваги дефектів; штрихова – їх гартування

Всі три моделі передбачають, що плівки CdTe, отримані при температурах випарника більших ніж  $T_e=(900 - 970)$  К, незалежно від температури підкладки, завжди мають  $n$ -тип провідності. У випадку повільного охолодження такі плівки повинні бути достатньо високоомними, оскільки концентрація носіїв в них, в основному, не перевищує  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Лише при нижчих температурах  $T_e$  можна отримати плівки  $p$ -типу (рис. 4.11). При цьому температура, що відповідає області зміни провідності, знижується при зменшенні  $T_s$ . Це обумовило вибір діапазону  $T_e$  (873-1023 К), оскільки при таких умовах можуть бути отримані плівки, як  $n$  так і  $p$ -типу провідності.

Гартування плівок приводить до збільшення їх опору від двох (перша модель) до десяти і більше разів (друга та третя моделі). При цьому, згідно новітніх моделей, існує широка область технологічних параметрів, де такі плівки стають напівізолюючими, концентрація носіїв у них не перевищує  $n=(10^9-10^{10})$  см<sup>-3</sup>.

Одночасно, як свідчать перша та друга моделі, гартування не суттєво впливає на концентрацію вільних носіїв у плівках  $p$ -типу провідності, хоча вона дещо знижується. Згідно третьої моделі такі плівки повинні бути дуже високоомні.

Як ми бачимо, є деяка різниця у передбаченні властивостей плівок, що дають різні моделі дефектоутворення, ці відмінності можуть бути зареєстровані експериментально.

### **4.3. Розрахунок ансамблю ТД у монокристалах та плівках з використанням перших принципів**

#### **4.3.1. Одержання співвідношень для моделювання ансамблю ТД з використанням параметрів дефектоутворення розрахованих «*ab initio*» [191-193]**

Останнім часом спостерігається тенденція до розрахунків концентрації власних та домішкових дефектів в різних матеріалах з “перших принципів”

[21-27]. Це забезпечує більш правильний, порівняно з класичним, підхід до опису ансамблю ТД в матеріалі: спочатку розраховується концентрація впроваджених з газової фази нейтральних дефектів, а потім розглядаються процеси їх іонізації в твердому тілі в залежності від положення рівня Фермі, який визначається як власними дефектами так і домішками.

Для коректного використання енергетичних параметрів дефектоутворення одержаних «*ab initio*» необхідно, використовувати фундаментальні закони, які б дозволяли описати ансамбль ТД виходячи лише з квантово-механічних та термодинамічних властивостей атомів з'єднання. Однак, для телуриду кадмію виведення таких співвідношень відсутнє. Отримаємо основні вирази, які використовуються при такому підході на прикладі утворення вакансії металу  $V_{Cd}^0$  [191, 192].

В умовах повної рівноваги, концентрацію будь-якого ТД можна виразити через термодинамічні потенціали процесу дефектоутворення. Згідно закону діючих мас [18, 70]:

$$\Delta\mu_{CdV} = \mu_{Cd} + \xi(V_{Cd}^0) - \xi(Cd_{Cd}^0) = 0, \quad (4.13)$$

де  $\Delta\mu_{CdV}$  - зміна хімічного потенціалу системи газ-тверде тіло;  $\mu_{Cd} = \mu_{Cd}^0 + kT \ln P_{Cd}$ ;  $\mu_{Cd}$  - хімічний потенціал атома  $Cd$  в газовій фазі;  $\mu_{Cd}^0$  - хімічний потенціал атома  $Cd$  в газовій фазі при стандартних умовах;  $\xi(V_{Cd}^0) = \xi^0(V_{Cd}^0) + kT \ln N(V_{Cd}^0)$ ;  $\xi(V_{Cd}^0)$  - хімічний потенціал матеріалу з дефектом;  $\xi^0(V_{Cd}^0)$  - хімічний потенціал відповідного структурного утворення при стандартних умовах;  $\xi(Cd_{Cd}^0) = \xi^0(Cd_{Cd}^0) + kT \ln N(Cd_{Cd}^0)$ ;  $\xi(Cd_{Cd}^0)$  - хімічний потенціал атома  $Cd$  в вузлі кристалічної підґратки (тобто хімічний потенціал ідеального кристалу);  $\xi^0(Cd_{Cd}^0)$  - хімічний потенціал атома  $Cd$  в вузлі підґратки кристалу при стандартних умовах.

Шляхом логарифмування співвідношення (4.13) отримаємо:

$$N(V_{Cd}^0) = \frac{N(Cd_{Cd}^0)}{P_{Cd}} \exp\left(-\frac{\xi^0(V_{Cd}^0) - \xi^0(A_{Cd}^0) + \mu_{Cd}^0}{kT}\right). \quad (4.14)$$

Це рівняння шляхом перетворень, які повністю наведені у [192] можна записати остаточно у вигляді:

$$N(V_{Cd}^0) = \frac{n_0}{P_{Cd}} K \exp\left(-\frac{E_{V_{Cd}^0} + U_{V_{Cd}^0}^{vib} - TS_{V_{Cd}^0}^{vib}}{kT}\right). \quad (4.15)$$

Виконавши прості перетворення запишемо цей вираз в загальноприйнятому вигляді:

$$N(V_{Cd}^0) = \frac{n_0}{P_{Cd}} K \exp\left(\frac{S_{V_{Cd}^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{V_{Cd}^0} + U_{V_{Cd}^0}^{vib}}{kT}\right). \quad (4.16)$$

За аналогією з (4.16) можна навести вирази для знаходження концентрації інших нейтральних ТД у халькогеніді кадмію:

$$N(Cd_i^0) = P_{Cd} n_0 K \exp\left(\frac{S_{Cd_i^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{Cd_i^0} + U_{Cd_i^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.17)$$

$$N(V_{Cd}^0) = P_{Cd} n_0 K \exp\left(\frac{S_{V_{Cd}^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{V_{Cd}^0} + U_{V_{Cd}^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.18)$$

$$N(Te_i^0) = \frac{n_0}{P_{Cd}} K \exp\left(\frac{S_{Te_i^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{Te_i^0} + U_{Te_i^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.19)$$

$$N(Te_{Cd}^0) = \frac{n_0}{P_{Cd}^2} K^2 \exp\left(\frac{S_{Te_{Cd}^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{Te_{Cd}^0} + U_{Te_{Cd}^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.20)$$

$$N(Cd_{Te}^0) = n_0 P_{Cd}^2 K^2 \exp\left(\frac{S_{Cd_{Te}^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{Cd_{Te}^0} + U_{Cd_{Te}^0}^{vib}}{kT}\right). \quad (4.21)$$

Розрахунок значень  $E$ ,  $U^{vib}$ ,  $S^{vib}$  в цих рівняннях зводиться до моделювання взаємодії дефектів з кристалічною ґраткою методом “*ab initio*”, тобто виходячи лише з квантово-механічних та термодинамічних параметрів

атомів  $Cd$  та  $Te$ . Порівняння та аналіз констант наведених у різних дослідженнях проведене нами у літературному огляді.

Якщо відомі концентрації нейтральних дефектів  $N(X^0)$ , концентрації донорних та акцепторних заряджених ТД, власних носіїв легко знайти з використанням статистики Фермі-Дірака та рівняння електронейтральності

$$n = \frac{N_c}{\exp\left[\frac{(E_g - \mu_F)/kT}{kT}\right] + 1}, \quad (4.22)$$

$$p = \frac{N_v}{\exp(\mu_F/kT) + 1}, \quad (4.23)$$

$$N(X_{di}^{z+}) = \frac{N(X_{di}^0)}{g_d \exp\left[-\frac{(E_g - E_{di} - \mu_F)/kT}{kT}\right] + 1}, \quad (4.24)$$

$$N(X_{ai}^{z-}) = \frac{N(X_{ai}^0)}{g_a \exp\left[\frac{(E_{ai} - \mu_F)/kT}{kT}\right] + 1}, \quad (4.25)$$

$$n + N(V_{Cd}^-) + 2N(V_{Cd}^{2-}) + N(Te_i^-) + 2N(Te_i^{2-}) = p + N(Cd_i^+) + 2N(Cd_i^{2+}) + N(V_{Te}^+) + 2N(V_{Te}^{2+}) + N(Te_{Cd}^+) + 2N(Te_{Cd}^{2+}), \quad (4.26)$$

де  $N_{c(v)} = 2(2\pi m_{e(p)}kT/h^2)^{3/2}$  – ефективна густина вільних станів у зоні провідності (валентній зоні) матеріалу;  $m_{e(p)}$  – ефективна маса носіїв заряду електронів або дірок в напівпровіднику;  $E_g$  – ширина ЗЗ CdTe;  $\mu_F$  – енергія Фермі у напівпровіднику;  $z$  – ступінь іонізації дефектів;  $g$  – їх фактор виродження;  $E_a, E_d$  – енергії іонізації відповідно акцепторних та донорних центрів;  $N(X^0)$  – концентрація нейтральних дефектів;  $N(X_d^{z+})$ ,  $N(X_a^{z-})$  – концентрація донорів та акцепторів, відповідно.

Енергію іонізації акцепторів, як і рівня Фермі при подальшому моделюванні будемо відраховувати від верху валентної зони, а донорів від дна зони провідності. Фактори спінового виродження рівнів приймемо рівними  $g=2$  для однозаряджених донорних дефектів та  $g=1/2$  для акцепторних, для двозаряджених центрів у відповідності з [75-81].

### 4.3.2. Моделювання ансамблю ТД у плівках CdTe з використанням параметрів дефектоутворення розрахованих «*ab initio*» [169, 180, 191-193]

Для визначення найбільш адекватних наборів термодинамічних параметрів дефектоутворення та апробації запропонованого математичного алгоритму, нами спочатку проводився розрахунок ансамблю ТД у монокристалах CdTe та здійснювалося порівняння отриманих результатів моделювання з наявними розрахунковими та експериментальними даними [21, 25, 71-81].

Моделювання стану ТД з використанням підходу, що базується на використанні параметрів дефектоутворення знайдених з перших принципів, зводиться до розрахунку концентрацій нейтральних дефектів згідно співвідношень (4.31)-(4.35) з використанням термодинамічних параметрів наведених у табл. 4.2

Таблиця. 4.2

Параметри дефектоутворення

Вид дефектів	$E + U^{vib}$ , $\Delta H$ , еВ	$S^{vib} / k_b$	Посилання
$Cd_i^0$	1,65	-16,35	[73]
$V_{Cd}^0$	3,55	-5,6	[78]
$Te_i^0$	1,967	-38,54	[19]
$V_{Te}^0$	1,41	33,83	[19]
$Te_{Cd}^0$	4,72	-17	[71]

Подальшим етапом моделювання було розв'язання системи рівнянь типу (4.36)-(4.40) відносно енергії Фермі  $\mu_F = f(T, P_{Cd})$  з урахуванням положення рівнів ТД у ЗЗ (рис. 4.12). У результаті, одержані залежності концентрації ТД та холівської концентрації вільних носіїв струму у монокристалах CdTe від тисків пари металу (рис. 4.13 г, рис. 4.14). На рисунках 4.13 та 4.14 для порівняння також наведені результати моделювання, при тих же технологічних умовах, ансамблю ТД з використанням традиційного підходу для трьох розглянутих раніше моделей.

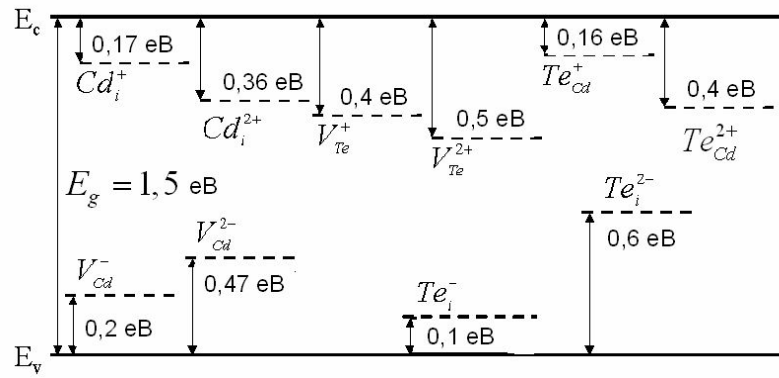


Рис. 4.12. Положення енергетичних рівнів власних ТД у 33 CdTe, що використані при моделюванні

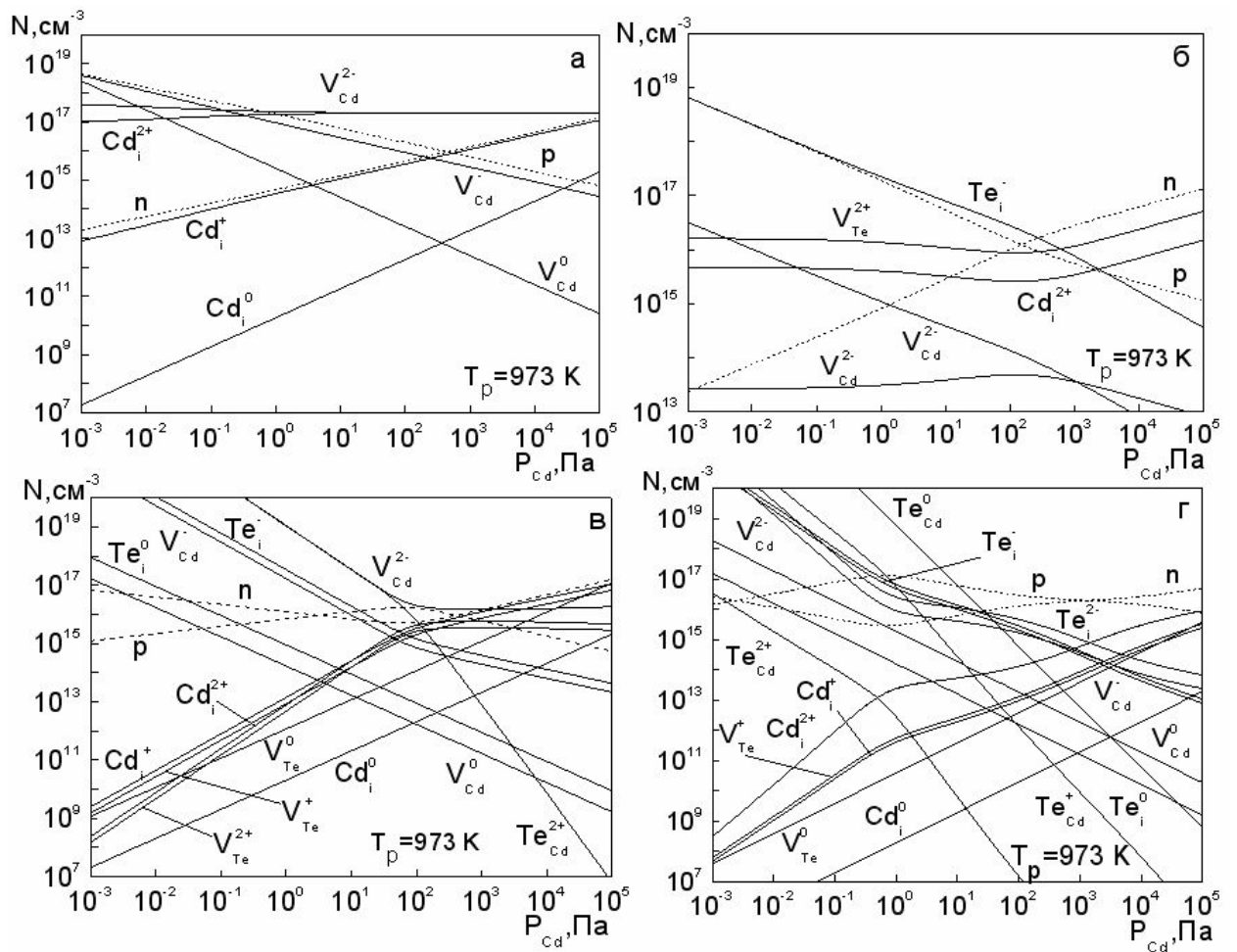


Рис. 4.13. Залежність концентрації ТД в монокристаллах CdTe від  $P_{Cd}$  у випадку повної рівноваги дефектів: розрахунки згідно традиційного підходу - модель дефектів та константи КР [18] (а); модель дефектів та константи КР [51] (б); повний спектр дефектів [187] (в); розрахунки з використанням даних одержаних з «перших принципів» [192] (г)

Результати моделювання, проведені на основі термодинамічних параметрів одержаних «*ab initio*», свідчать (рис 4.13 г), що основними ТД дефектами, у різних інтервалах тисків кадмію являються  $Cd_i^{2+}$ ,  $Te_i^{2-}$ ,  $Te_i^-$  та  $Te_{Cd}^+$ . Серед незаряджених дефектів тільки  $Te_{Cd}^0$  в області високих тисків телуру має значну концентрацію, іншими нейтральними ТД можна знехтувати. Як видно з рис.4.13 існує досить суттєва різниця між результатами моделювання з використанням традиційного підходу та з використанням даних одержаних «*ab initio*».

Необхідно відмітити, що наші розрахунки при використанні відповідних параметрів і в тих же технологічних умовах повністю співпадають, наприклад, з проведеними у [71-75]. Це свідчить про те, що розроблені алгоритми та програми працюють вірно.

Розрахунок концентрації рис. 4.14 вільних носіїв у матеріалі свідчить, що в області високих тисків кадмію  $P_{Cd} > 10^3$  Па існує досить добра кореляція між розрахунковими і експериментальними даними.

В області високих тисків телуру, нажаль, експериментальних результатів практично не існує. Однак, саме в цій області між розрахунками виконаними за різними моделями помітні великі розбіжності, що дозволяє робити вибір найбільш достовірних з них.

Моделювання показало, що остаточний результат, в значній мірі, визначається вибраними термодинамічними параметрами утворення

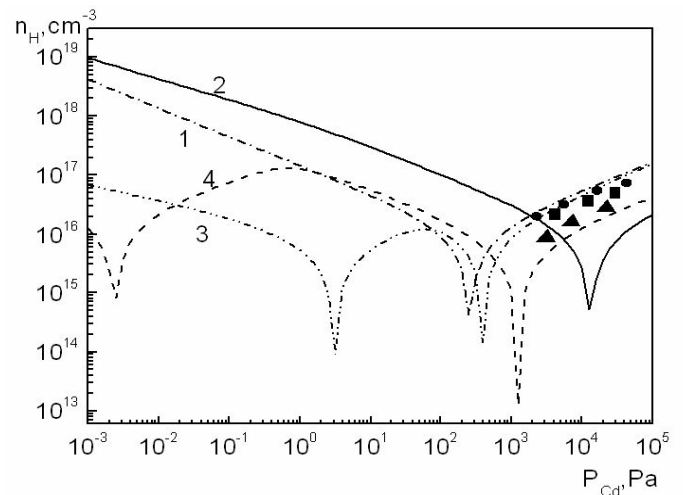


Рис. 4.14. Залежність холівської концентрації носіїв в монокристалах CdTe від  $P_{Cd}$ ,  $T_p=973$  К: розрахунки згідно традиційного підходу 1–модель дефектів та КР [18], 2–модель дефектів та КР [51], 3–повний спектр ТД [187], 4–розрахунки з «*ab initio*» [192]. Експериментальні дані: ●-[41], ▲- [75], ■ - [40]



відповідних дефектів та глибиною залягання їх енергетичних рівнів у ЗЗ матеріалу. Однак, у наш час, ці параметри, визначені різними авторами методом «*ab initio*», суттєво відрізняються один від одного (див. табл. 1.2). Це пов'язано з тим, що автори при розрахунках використовують різні підходи та наближення.

Після апробації на монокристалах, метод заснований на використанні термодинамічних параметрів дефектоутворення розрахованих «*ab initio*» був застосований нами для моделювання стану ТД у тонких плівках. Але при цьому, згідно співвідношення:

$$\text{CdTe}^S \leftrightarrow \text{Cd}^G + \frac{1}{2}\text{Te}^G; K_{\text{CdTe}} = P_{\text{Cd}} \cdot P_{\text{Te}}^{1/2} = f(T_e), \quad (4.27)$$

враховувалась дисоціація телуриду кадмію при його випаровуванні у КЗО при температурі випарника.

При розрахунках використані термодинамічні параметри утворення нейтральних ТД розраховані «*ab initio*» в [19, 21, 25], які знайшли достатнє підтвердження експериментом в [71, 75-78].

Для моделювання спектру заряджених ТД використовувались декілька наборів значень енергій залягання ЛС у ЗЗ матеріалу: взяті дані Фочука [51]; результати дослідження ТД методом ЕПР [102-105]; набір параметрів, якій складений за результатами розрахунків енергій іонізації ТД «*ab initio*» Веєм [26, 27] (Табл. 1.3-1.4). Такий вибір був обумовлений наступним. Результати Фочука базуються на великій кількості експериментальних даних і перевірені шляхом моделювання процесів дефектоутворення у монокристалах CdTe. Однак, як і у більшості інших робіт ідентифікація дефектних станів у [51] не проводиться, а відповідна глибина залягання енергетичного рівня ЛС присвоюється тому чи іншому дефекту апріорно.

Звернемо увагу, що метод ЕПР у наш час єдиний метод, який дозволяє провести пряму ідентифікацію рівнів дефектів у CdTe та визначити глибину

залягання ЛС у 33 матеріалу [1]. Саме тому, при моделюванні використовувалися ці дані.

Нарешті при моделюванні ансамблю ТД був використаний набір енергій іонізації ТД розрахованих Веєм [26, 27], як такий, що є найбільш достовірним серед теоретичних результатів.

Рівні залягання, що використовувались при моделювання окремо зведені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Енергії залягання ЛС власних ТД, що використані при моделюванні

$E, \text{eV}$										Посилан- ня
$E_{v^+}$				$E_{c^-}$						
$V_{Cd}^-$	$V_{Cd}^{2-}$	$Te_i^-$	$Te_i^{2-}$	$Cd_i^+$	$Cd_i^{2+}$	$V_{Te}^+$	$V_{Te}^{2+}$	$Te_{Cd}^+$	$Te_{Cd}^{2+}$	
0,05	0,80	0,15	0,57	0,02	0,17	0,01	0,34	-	-	[96]
0,13	0,21	0,67	0,74	0,46	0,56	-	0,71	0,34	0,59	[26-27]
0	0,47	-	-	-	-	$E_v+0,20$	0	0	0,20	[1]
0,20	0,60	0,67	0,74	0,02	0,17	0,01	0,34	0,16	0,40	Дана робота

Дані з моделювання ансамблю власних дефектів у плівках CdTe залежно від зміни температури конденсації та випарника наведені на рис. 4.15-4.18. Результати моделювання процесів дефектоутворення у плівках проведені на основі термодинамічних параметрів одержаних «*ab initio*», свідчать, що використання різних значень  $\Delta E_i$  приводить до суттєвої різниці у кінцевих розрахунках концентрацій власних дефектів.

Так, при використанні даних глибин залягання ЛС згідно Фочука (рис. 4.15) домінуючими дефектами, як у свіжесконденсованих так і у загартованих плівках CdTe є  $Te_i^{2-}$ . При цьому, таке домінування спостерігається у широких інтервалах зміни температури випарника і підкладки.

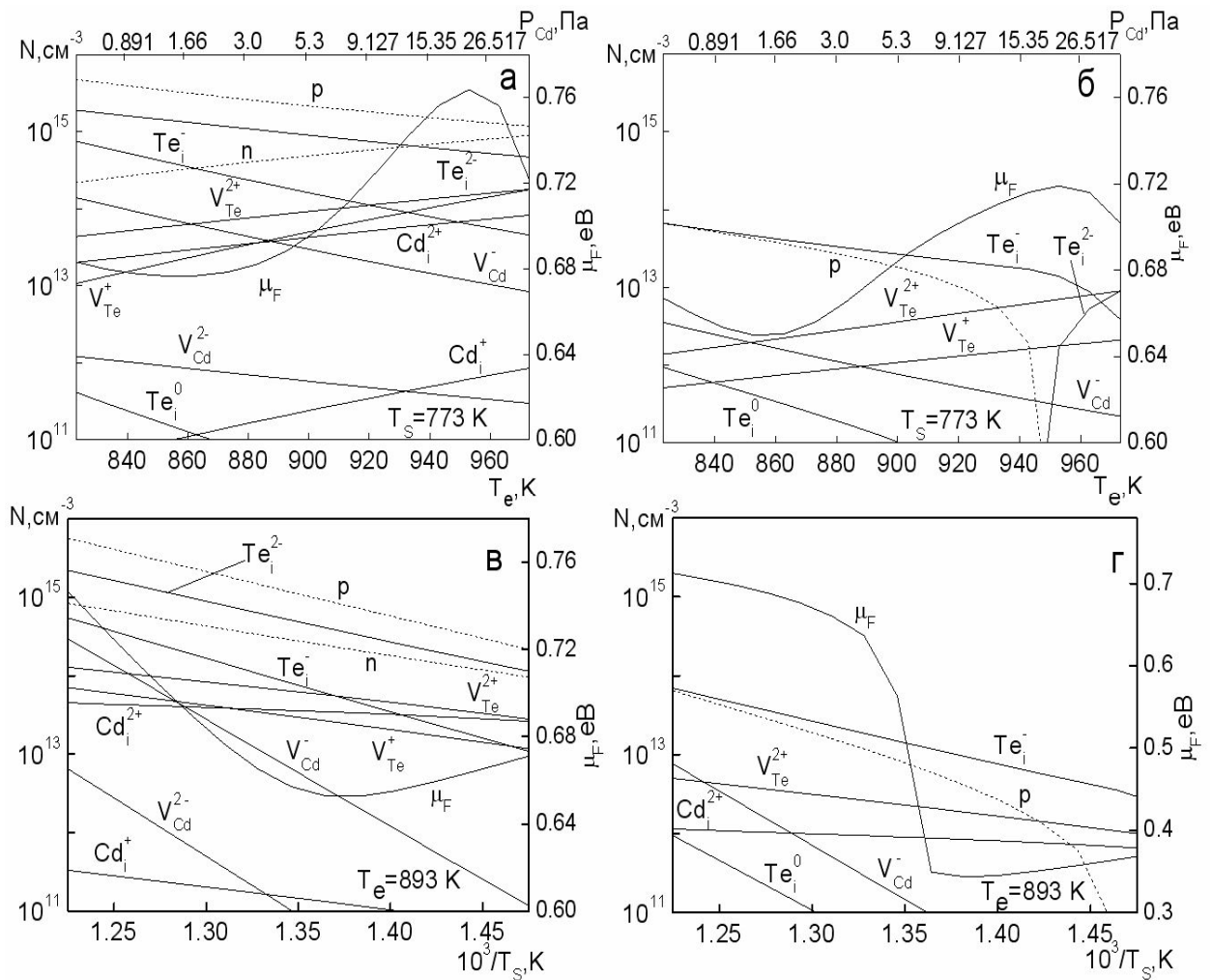


Рис. 4.15. Залежність концентрації ТД у плівках CdTe від  $T_e$  ( $P_{\text{Cd}}$ ): повна рівновага (а), гартування (б) та  $T_s$ : повна рівновага (в), гартування (г). Розрахунки проведені згідно даних Фочука [96] про глибини залягання ТД

Міжвузлові атоми телуру є дефектами акцепторного типу, тому плівки халькогеніду мають  $p$ -тип провідності у всьому інтервалі розглянутої зміни технологічних параметрів. Плівки, крім цього, повинні бути високоомними з концентрацією носіїв заряду, що не перевищує  $(10^{15}-10^{16}) \text{ cm}^{-3}$  у свіжосконденсованих плівках та  $(10^{13}-10^{14}) \text{ cm}^{-3}$  у загартованих. Ці концентрації вільних носіїв відповідають залягання рівня Фермі поблизу середини ЗЗ матеріалу.

Використання при моделюванні ТД глибин залягання ЛС одержаних методом ЕПР [102-105], приводить до кардинальних відмінностей у розрахунках (рис.4.16).

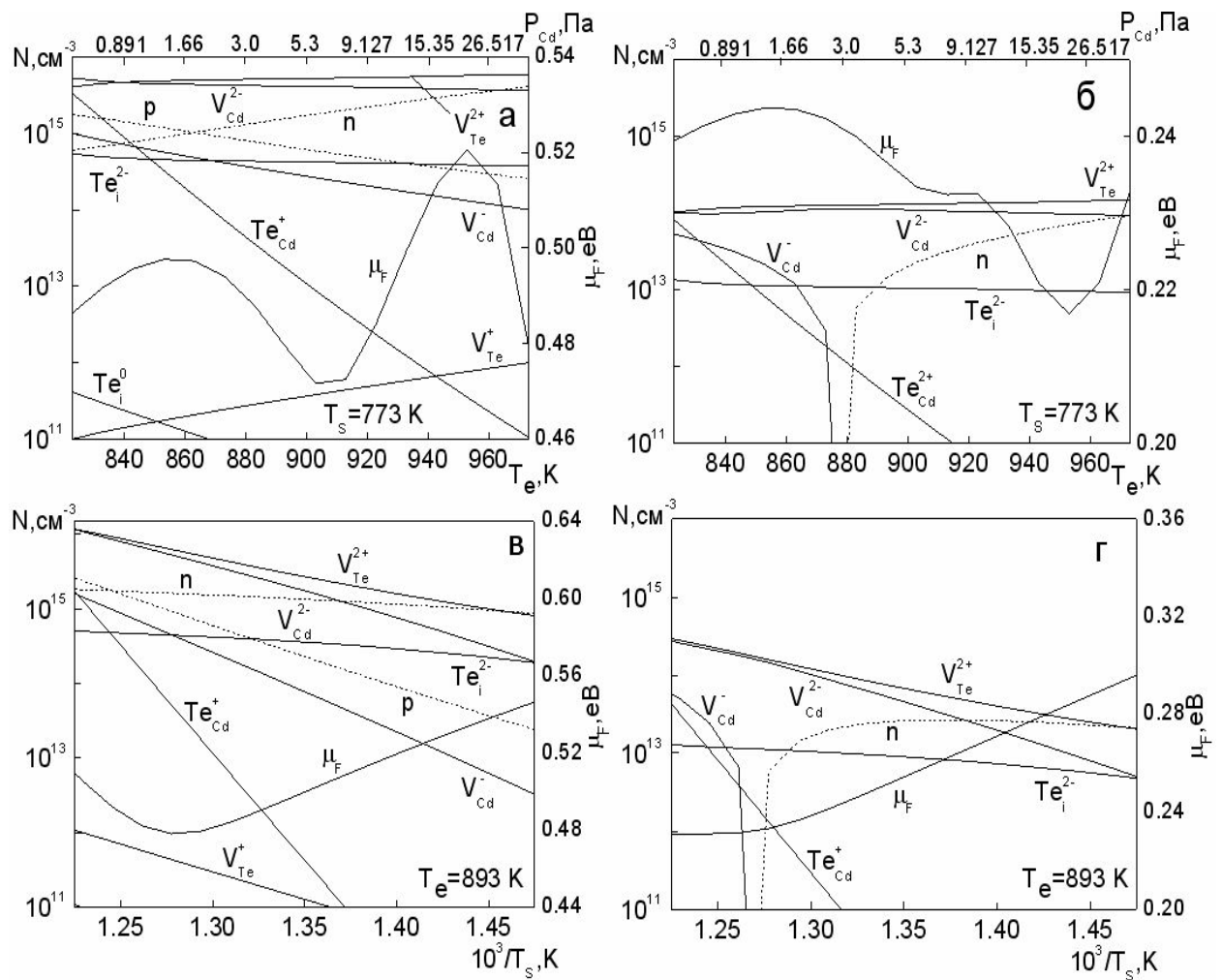


Рис.4.16. Залежність концентрації ТД у плівках CdTe від температури випарника  $T_e(P_{Cd})$ : повна рівновага (а), гартування (б) та  $T_s$ : повна рівновага (в), гартування (г). Розрахунки проведені згідно даних про енергії іонізації власних ТД отримані методом ЕПР [102-105]

У ролі домінуючих дефектів в плівках при  $T_e < 853$  К тут виступають вакансії кадмію  $V_{Cd}^{2-}$ , які є акцепторами, а при більш високих температурах -  $V_{Te}^{2+}$ , які є донорами. Навпаки при  $T_s > 780$  К основними дефектами стають  $V_{Cd}^{2-}$ , а при зниженні цієї температури -  $V_{Te}^{2+}$ . Відповідно, домінування акцепторного або донорного ТД забезпечує  $n$  або  $p$  тип провідності плівок. Гартування зразків приводить до встановлення у них  $n$ - типу провідності у всьому вивченому інтервалі режимів конденсації.

Результати розрахунків проведених з використанням енергій залягання ЛС власних дефектів одержаних Веєм [26, 27] приведені на рис. 4.17.

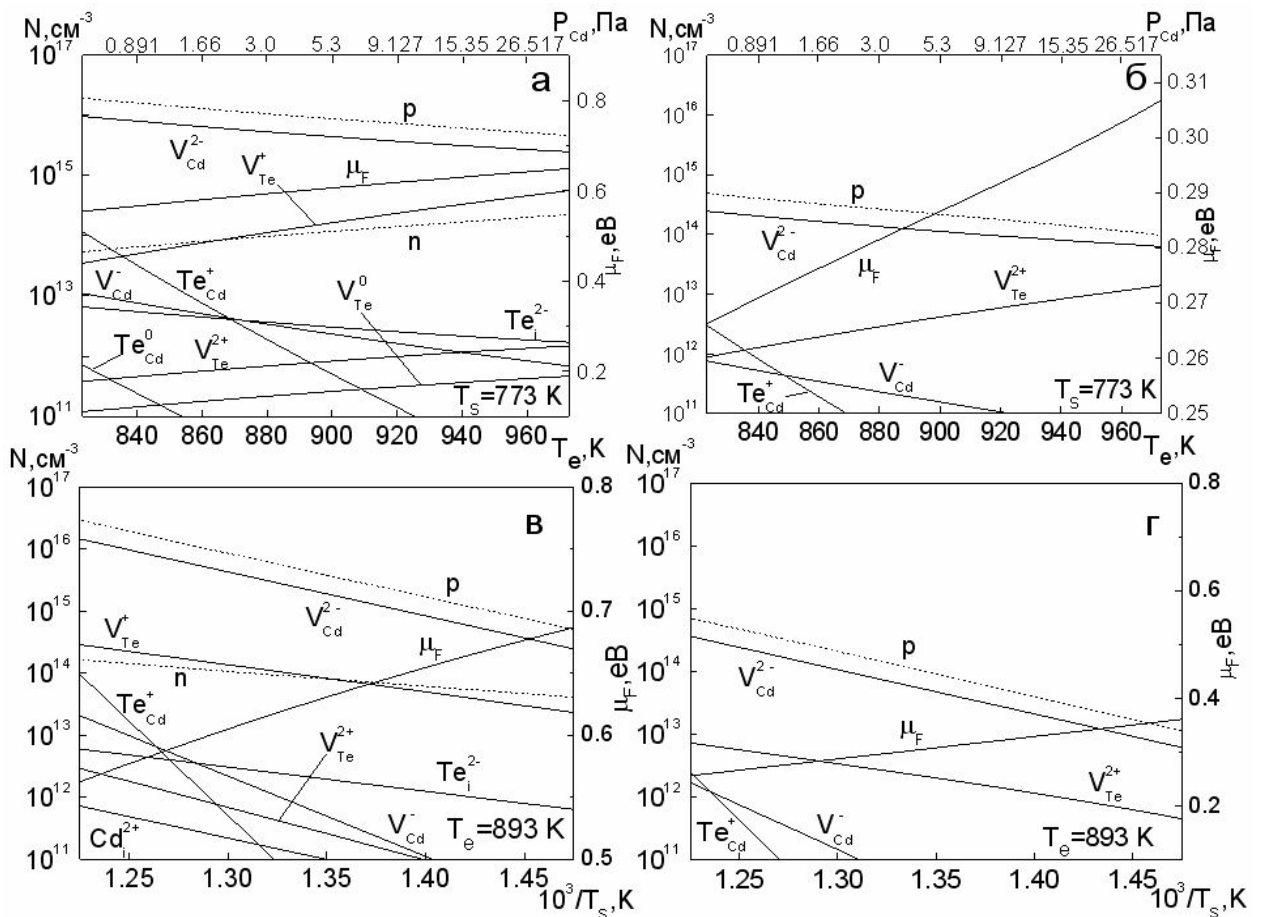


Рис. 4.17. Залежність концентрації ТД в плівках CdTe від температури випарника  $T_e(P_{Cd})$ : повна рівновага (а), гартування (б) та температури підкладки  $T_s$ : повна рівновага (в), гартування (г). Розрахунки проведені з використанням енергій іонізації власних дефектів отриманих Веєм [26, 27]

Розрахунки демонструють яскраво виражене домінування акцептора  $V_{Cd}^{2-}$  в усьому дослідженому інтервалі  $T_e$  і  $T_s$  (7). Відповідно незалежно від режимів конденсації плівки повинні мати  $p$ -тип провідності.

Експериментальні дослідження показують, що плівки CdTe у більшості випадків є високоомними з концентрацією носіїв заряду, яка не перевищує  $(10^8-10^{12}) \text{ cm}^{-3}$ . Вони в основному мають  $p$ -тип провідності, але можуть бути отримані і конденсати з електронною провідністю. Ці концентрації вільних носіїв відповідають положенню рівноважного рівня Фермі поблизу середини 33 матеріалу ( $\mu_F=0,57-0,62 \text{ eV}$ ). Але, як видно з рис. 4.15-4.17, використання при моделюванні даних про ТД авторів [26, 27, 51, 96] забезпечує низьку

концентрацію вільних носіїв струму, характерну для плівок CdTe, тільки у вузьких інтервалах режимів конденсації шарів. Таким чином, використання при моделюванні рівнів залягання ЛС отриманих згідно методу ЕПР [1], розрахованих теоретично у [26, 27], або взятих з літературних джерел, як це зроблено у [75], не забезпечує співпадання результатів розрахунків з експериментальними даними.

Тому виникає необхідність застосування іншого набору енергій залягання ЛС власних ТД. Такий набір параметрів був розроблений на основі експериментальних досліджень проведених у даній роботі та результатів отриманих іншими авторами (табл. 4.3). Результати моделювання ансамблю ТД проведеного згідно цього набору параметрів приведені на рис. 4.18.

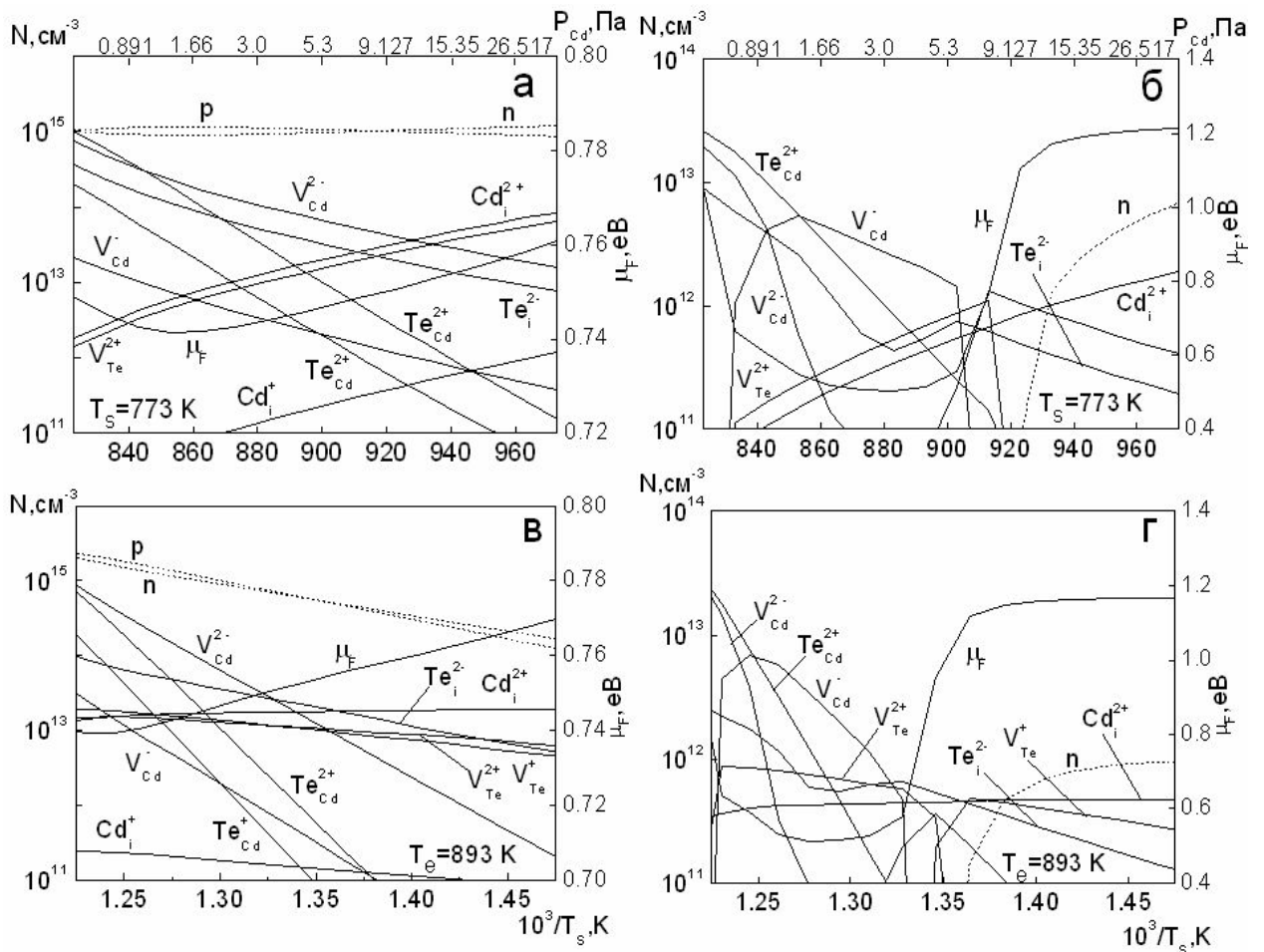


Рис. 4.18. Залежність концентрації ТД в плівках CdTe від температури випарника  $T_e(P_{Cd})$ : повна рівновага (а), гартування (б) та температури підкладки  $T_s$ : повна рівновага (в), гартування (г). Розрахунки проведені з використанням набору енергій іонізації який розроблений у даній роботі.

Проведені розрахунки свідчать, що домінуючими дефектами при високих температурах підкладки є  $V_{Cd}^{2-}$  та  $Te_{Cd}^{2+}$   $T_s > 770$  К тоді як при більш низьких температурах  $Cd_i^{2+}$ . Домінування залежно від температури підкладки донорних або акцепторних дефектів забезпечує зміну типу провідності плівок при  $T_s \sim 740$  К.

Крім того розрахунки свідчать про наявність досить низької концентрації вільних носіїв струму ( $10^7$ - $10^{12}$ )  $\text{см}^{-3}$  у швидкоохолоджених плівках, що відповідає експериментальним результатам.

## Висновки до розділу 4

1. З використанням традиційного квазіхімічного підходу у наближеннях повної рівноваги дефектів та їх гартування проведено розрахунок концентрації нейтральних та заряджених ТД, вільних носіїв заряду у монокристалах CdTe у залежності від умов післяростової обробки ( $P_{Cd}$ ,  $T_p$ ) для найбільш обґрунтованих у наш час моделей дефектоутворення та наборів констант КР:

- запропоновано універсальний підхід, який дозволяє перенести акцент з вибору моделі дефектоутворення на правильне визначення параметрів утворення дефектів та їх енергій іонізації. При такому підході враховуються всі можливі види власних дефектів у матеріалі. Для цього випадку проведено моделювання ансамблю ТД у монокристалах у широкому діапазоні зовнішніх впливів;

- вперше здійснено порівняння результатів моделювання проведеного з використання декількох найбільш обґрунтованих моделей дефектоутворення та відповідних наборів констант КР. Встановлено, що при їх застосуванні при  $P_{Cd} > 10^4$  Па спостерігається досить добра кореляція між результатами моделювання та експериментальними даними. Водночас, в області високих  $P_{Te_2}$  між розрахунками проведеними згідно різних моделей є суттєві відмінності, аналіз та порівняння яких з експериментальними даними дозволяє вибрати найбільш адекватну модель дефектоутворення;

- у результаті розрахунків вибрані моделі дефектоутворення та відповідні набори КР, які найбільш точно описують експериментальні дані з вимірювання електрофізичних властивостей монокристалів.

2. Проведено моделювання процесів дефектоутворення у плівках CdTe, при цьому використовувались моделі, набори КР та алгоритми розрахунку апробовані на монокристалах:

- результати моделювання у типовому для конденсації плівок методом КЗО діапазоні температур випарника (873-1173 К), дозволили встановити, що



при збільшенні  $T_e$  відбувається їх насичення металом, при цьому у ролі домінуючого дефекту донорного типу у зразках у залежності від вибору моделі виступає міжвузловий атом кадмію  $Cd_i^{2+}$  (перша модель) або двох чи одно заряджена вакансія телуру  $V_{Te}^{2+}$  (друга модель),  $V_{Te}^+$  (третя модель). У результаті матеріал при  $T_e > (950-1000)$  К має  $n$ - тип провідності. При нижчих температурах випарника можуть бути отримані плівки як з електронною так і дірковою провідністю. Концентрація нейтральних дефектів у тонких шарах CdTe виявилася суттєво нижчою концентрації заряджених;

- визначено технологічні режими осадження шарів CdTe ( $T_e$ ,  $T_s$ ), що дозволяють отримувати свіжосконденсовані та загартовані плівки  $p$  або  $n$ - типу провідності з прогнозованою концентрацією носіїв заряду.

3. З метою подолання основних недоліків, які притаманні розрахунку ансамблю ТД у рамках традиційного квазіхімічного формалізму, моделювання процесу дефектоутворення у монокристалах CdTe проведено з використанням розрахунків «*ab initio*»;

- проведено перевірку адекватності розробленого алгоритму шляхом моделювання дефектоутворення у монокристалах CdTe та встановлена наявність кореляції отриманих результатів з розрахунками проведеними іншими авторами та експериментальними даними.

4. Після адаптування, розроблений підхід застосований для моделювання ансамблю ТД в плівках:

- з використанням розрахунків «*ab initio*» вперше проведено дослідження процесів дефектоутворення у плівках CdTe для випадків повної рівноваги та гартування залежно від фізико-технологічних умов їх вирощування. Моделювання проведено для трьох різних наборів глибин залягання ЛС власних дефектів. Розраховані концентрація вільних носіїв заряду та положення рівня Фермі у плівках. Встановлена суттєва залежність отриманих результатів від вибору параметрів дефектоутворення у матеріалі.

## РОЗДІЛ 5

**СПІВСТАВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО  
ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛІВОК CdTe З  
РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛЮВАННЯ**

**5.1. Врахування процесів випаровування, перенесення та конденсації при одержанні тонких плівок телуриду кадмію у КЗО [189, 190, 193, 194]**

Дослідження впливу технологічних параметрів осадження плівки у КЗО на процеси дефектоутворення у матеріалі неможливе без детального вивчення складу пари, що конденсується на підкладку та знаходиться в стані рівноваги з ТД. До процесів, які істотно впливають на склад пари над підкладкою необхідно віднести [16, 131]: процеси випаровування та дисоціації вихідного матеріалу у випарнику; перенесення суміші газів між випарником та підкладкою під дією градієнта температур  $T_e > T_s$ ; конденсацію пари на підкладку.

Більш докладно розглянемо перелічені процеси для КЗО, конструкція якого схематично наведена на рис.5.1. Відомо, що при випаровуванні CdTe повністю дисоціює згідно реакції [16]:

$$P_{Cd\ e} \cdot P_{Te\ e}^{1/2} = K_{CdTe} = f(T_e), \quad (5.1)$$

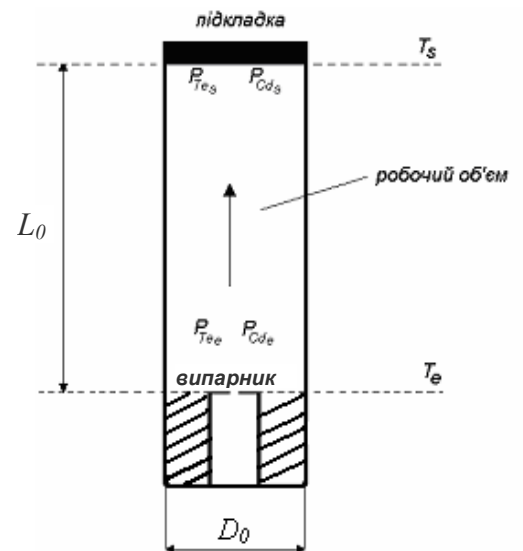


Рис.5.1. Конструкція КЗО, що використовувалася при моделюванні.

де  $P_{Cd\ e}$ ,  $P_{Te\ e}$  - парціальні тиски пари кадмію та телуру біля випарника;

$$\lg K_{CdTe} = -\frac{A_I}{T_e} + B_I; A_I=29283, B_I=18,881 - \text{термодинамічні константи [16].}$$

У випадку стехіометричної сполуки коли  $P_{Cd\ e} = 2P_{Te\ e}$  співвідношення (5.1) набуває вигляду:

$$P_{Cd\ e} = 2^{1/3} K_{CdTe}^{2/3}, \quad (5.2)$$

Розрахунки тиску пари компонентів сполуки та їх суміші біля випарника  $P_{Cd\ e}$ ,  $P_{Te\ e}$ ,  $P_{tot\ e} = P_{Cd\ e} + P_{Te\ e}$  для різних температур випаровування наведені на рисунку 5.2.

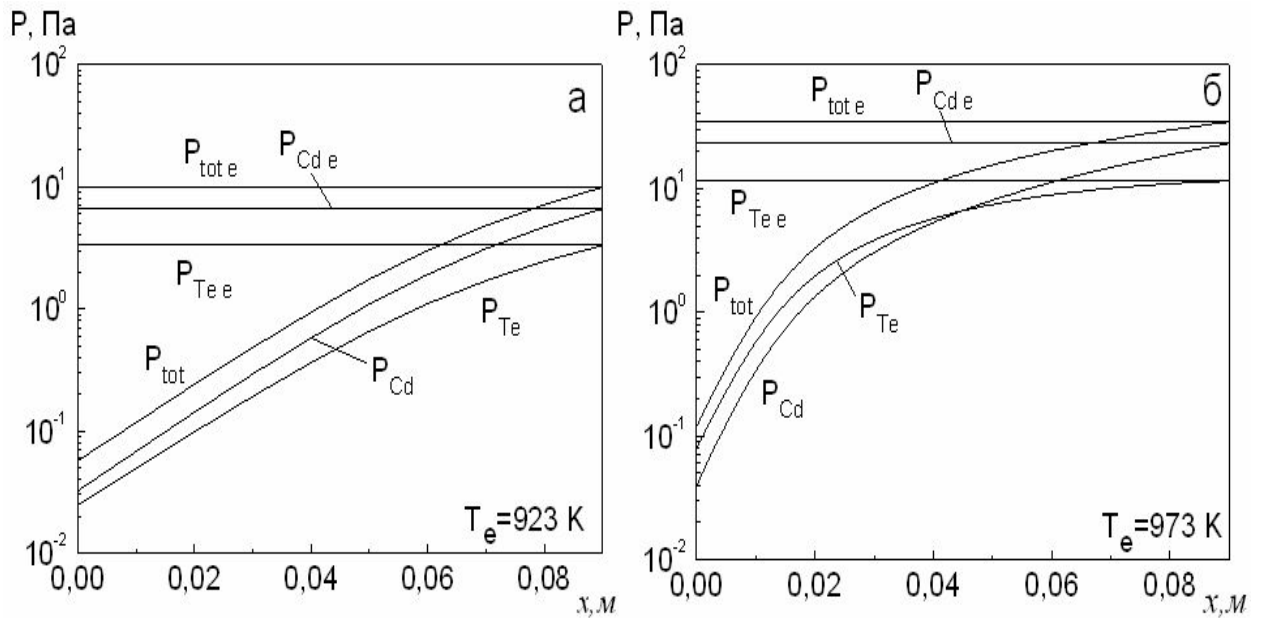


Рис. 5.2. Залежність парціальних тисків компонентів сполуки, суміші газів біля випарника та за довжиною робочої камери  $x$  при різних температурах випарника, діаметр робочої камери  $D_0 = 0,05$  м.

Моделювання процесів перенесення пари між випарником і підкладкою будемо проводити враховуючи одночасне існування конвекційної та дифузійної складових, тобто вважаючи режим течії газу перехідним [138, 194-193].

$$J_{Cd} = J_{Cd\ dif} + J_{Cd\ con}, \quad J_{Te} = J_{Te\ dif} + J_{Te\ con}, \quad (5.3)$$

де  $J_{Cd\ dif}$ ,  $J_{Cd\ con}$ ,  $J_{Te\ dif}$ ,  $J_{Te\ con}$  - дифузійні та конвективні потоки пари компонентів сполуки.

Ці потоки можна представити у стандартному вигляді так [16]:

$$J_{Cd} = \frac{P_{Cd}}{\sqrt{2\pi\mu_{Cd}RT_e}}, \quad J_{Te} = \frac{P_{Te}}{\sqrt{2\pi\mu_{Te}RT_e}}, \quad (5.4)$$

де  $\mu_{Cd}$ ,  $\mu_{Te}$  - молярні маси кадмію та телуру;  $R$  - газова стала.

Дифузійну складову розрахуємо за допомогою 1-го закону Фіка [138, 194, 193]:

$$J_{Cd\ dif} = -D_{Cd} \frac{dn_{Cd}}{dx}, \quad J_{Te\ dif} = -D_{Te} \frac{dn_{Te}}{dx}, \quad (5.5)$$

де  $n_{Cd}$ ,  $n_{Te}$  - концентрації компонентів сполуки у газовій фазі;  $D = D_{Cd} = D_{Te} = \frac{4,59 \cdot 10^{-4} (T_e)^{3/2}}{P_{tot\ e}}$  - відповідні коефіцієнти дифузії, які розраховувалися нами у наближенні жорстких куль за стандартними співвідношеннями [195], у відповідності до діаметрів частинок  $d_{Cd} = 0,31 \cdot 10^{-9}$  м,  $d_{Te} = 0,34 \cdot 10^{-9}$  м. У подальшому для спрощення розрахунків будемо вважати, що коефіцієнт дифузії не змінюється за довжиною робочої камери та залежить тільки від загального тиску пари біля випарника  $P_{tot\ e}$  [138, 194-193].

Конвективну складову розрахуємо за допомогою закону Хагена - Пуазейля, записаного для потоку речовини [138, 194-193]:

$$J_{Cd\ con} = \frac{r^2}{8\eta_v} n_{Cd} \left( -\frac{dP_{tot}}{dx} \right), \quad J_{Te\ con} = \frac{r^2}{8\eta_v} n_{Te} \left( -\frac{dP_{tot}}{dx} \right), \quad (5.6)$$

де  $r = D_0/2$  – радіус поперечного перерізу робочого об'єму;  $P_{tot} = P_{Cd} + P_{Te}$  – загальний тиск газу у робочому об'ємі;  $\eta_v$  – коефіцієнт в'язкості (при розрахунках  $\eta_v$  скористаємось тими же спрощеннями, що і при розрахунках  $D$ ).

У подальшому у співвідношеннях (5.5) - (5.6) будемо враховувати зв'язок між концентрацією частинок і тиском газу  $n = P/kT$ .

У результаті отримаємо систему рівнянь:

$$-\frac{D}{kT_e} \frac{dP_{Cd}}{dx} + \frac{r^2}{8\eta_v} \frac{P_{Cd}}{kT_e} \left( -\frac{dP_{tot}}{dx} \right) = J_{Cd}, \quad (5.7)$$

$$-\frac{D}{kT_e} \frac{dP_{Te}}{dx} + \frac{r^2}{8\eta_v} \frac{P_{Te}}{kT_e} \left( -\frac{dP_{tot}}{dx} \right) = J_{Te}, \quad (5.8)$$

Розв'яжемо цю систему диференціальних рівнянь відносно  $P_{tot}$ , взявши до уваги співвідношення (5.4) та застосувавши граничні умови  $L_0=x, x=0$ , де  $L_0$  - довжина робочої камери. В результаті аналітичних перетворень система зводиться до виду:

$$\ln P_{tot} + A \cdot P_{tot} - B_2 \cdot x - \ln \left( \exp((B_1 - B_2) \cdot x) + 1/C \right) - A \cdot (P_{tot e}) - \ln(P_{Cd e}) + B_1 \cdot L_0 = 0, \quad (5.9)$$

де  $A = \frac{r^2}{8 \cdot D \cdot \eta_v}$ ;  $B_1 = \frac{k \cdot T_e}{D \cdot Q_1}$ ;  $B_2 = \frac{k \cdot T_e}{D \cdot Q_2}$ ;  $Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_{Cd}RT_e}}$ ;  $Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_{Te}RT_e}}$ ;  
 $C = \frac{P_{Cd e}}{P_{Te e}} \cdot \exp((B_2 - B_1) \cdot L_0)$  - константи.

Розв'язавши рівняння (5.9) чисельно, ми отримаємо значення  $P_{tot}$  у будь-якому перерізі  $x$  робочої камери.

Для знаходження значень парціальних тисків  $P_{Cd}$ ,  $P_{Te}$  скористаємось співвідношеннями (5.10) та (5.11):

$$P_{Te} = \frac{P_{tot}}{1 + C \cdot ((B_1 - B_2) \cdot x)}, \quad (5.10)$$

$$P_{Cd} = P_{Te} \cdot C \cdot \exp((B_1 - B_2) \cdot x). \quad (5.11)$$

Деякі результати розрахунків  $P_{tot}$ ,  $P_{Cd}$ ,  $P_{Te}$  наведені на рис. 5.2.

Як видно з рис. 5.2 в процесі переміщення пари кадмію і телуру від випарника до підкладки (якій, згідно з граничними умовами, відповідає нульова координата) внаслідок існування в'язкості її тиск падає. Збільшення температури випарника, а значить і тисків пари компонентів у робочій камері, як і очікувалося, приводить до збільшення падіння тиску біля підкладки (рис. 5.2 а, б). Слід відмітити, що внаслідок різних властивостей атомів кадмію і телуру, в ряді випадків падіння тиску металу за довжиною КЗО відбувається швидше ніж халькогену (рис.5.2 б). В результаті при деяких режимах випаровування існує оптимальна довжина КЗО, де пара сполуки стає стехіометричною, відповідно у цьому перерізі можуть бути отримані плівки CdTe зі складом близьким до стехіометричного.

Залежність потоків пари компонентів сполуки та їх суміші біля випарника і підкладки від температури випарника наведена на рис.5.3.

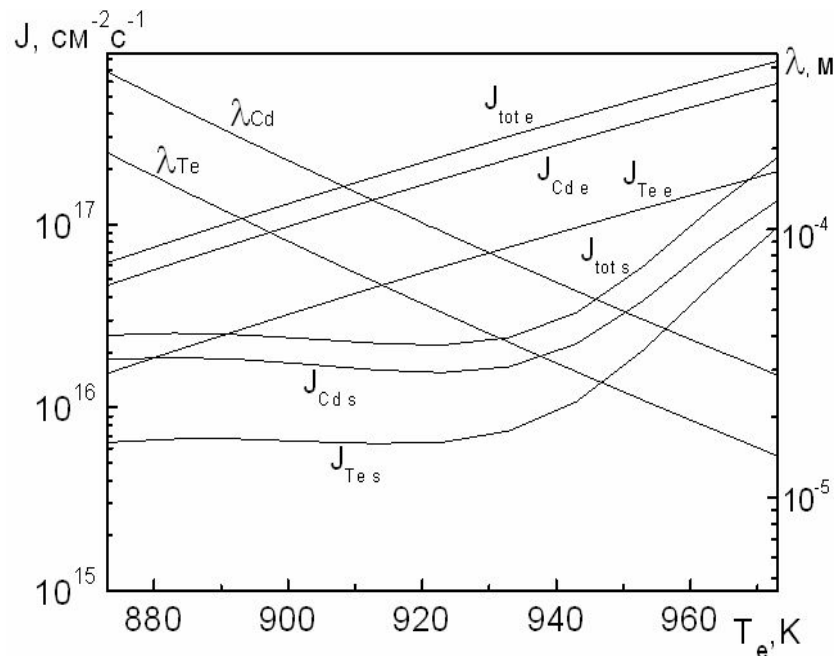


Рис. 5.3. Залежність потоків пари компонентів сполуки та їх суміші біля випарника і підкладки від  $T_e$ . На рисунку наведені розрахунки середньої довжини вільного пробігу молекул речовини. Довжина робочого об'єму  $L_0=0,05$  м, радіус  $r=0,025$  м

На цьому ж рисунку представлений розрахунок довжини вільного пробігу молекул  $\lambda_{Cd(Te)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2 n_{Cd(Te)}}} = \frac{kT_e}{\sqrt{2\pi d_{Cd(Te)}^2 P_{tot e}}}$  компонентів суміші залежно від  $T_e$ . Як видно з рисунку, збільшення температури випарника приводить до зменшення довжини вільного пробігу молекул, що визначається підвищенням тиску пари суміші  $P_{tot e}$  біля випарника та відповідного потоку речовини  $J_{tot e}$ .

Як і у випадку тиску, значення потоків компонентів сполуки  $J_{Cd s}$ ,  $J_{Te s}$  і їх суміші  $J_{tot s}$ , зменшуються у процесі перенесення від випарника до підкладки (рис.5.3).

Як відомо з [16], якщо потік пари потрапляє на підкладку нагріту до високих температур то частина речовини конденсується, а частина ревіпаровується. Оскільки, нас цікавить область квазірівноважних режимів конденсації телуриду кадмію, представимо потік, що падає на підкладку, як суму потоків конденсації і десорбції:

$$J_{Cd s} = J_{Cd c} + J_{Cd d}, \quad J_{Te s} = J_{Te c} + J_{Te d}, \quad (5.12)$$

де  $J_{Cd d}$  - потік десорбції;  $J_{Cd c}$  - потік що конденсується на підкладку.

Ці потоки будемо розраховувати виходячи з середньої кількості ударів частинок, що припадають на поверхню підкладки. Для знаходження потоків десорбції припустимо, що у результаті ревіпаровування утворюється пара, яка знаходиться у стані термодинамічної рівноваги з підкладкою [138].

$$J_{Cd d} = \frac{P_{Cd s}^0}{\sqrt{2\pi\mu_{Cd}RT_s}}, \quad J_{Te d} = \frac{P_{Te s}^0}{\sqrt{2\pi\mu_{Te}RT_s}}, \quad (5.13)$$

де  $\lg P_{Cd s}^0 = -A_1^0/T_s + B_1^0$ ,  $\lg P_{Te s}^0 = -A_2^0/T_s + B_2^0$ .

При розрахунках потоків, які конденсуються на підкладку необхідно знати величину поверхневих густин сконденсованих атомів кадмію  $N_{Cd}$  і молекул телуру  $N_{Te}$ . Їх можна розрахувати виходячи з класичної теорії конденсації так [16, 131]:

$$N_{Cd} = \frac{J_{Cd}}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_{aCd}}{kT_s}\right), N_{Te} = \frac{J_{Te}}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_{aTe}}{kT_s}\right), \quad (5.14)$$

де  $\nu_0$  - власна частота коливань атома на поверхні ( $\nu_0 = 10^{12} - 10^{13} \text{ c}^{-1}$ );  $E_{aCd} = 0,81 \text{ eV}$ ,  $E_{aTe} = 0,90 \text{ eV}$  відповідні енергії активації адсорбції [143, 145].

Знаючи поверхневі концентрації компонентів і врахувавши поверхневу дифузію, знайдемо поверхневу концентрацію CdTe на підкладці [16].

$$N_{CdTe} = \bar{D} N_{Cd} \cdot N_{Te}, \quad (5.15)$$

де  $\bar{D} = D_{0Cd} \exp\left(-\frac{E_{dif Cd}}{kT_s}\right) + D_{0Te} \exp\left(-\frac{E_{dif Te}}{kT_s}\right) = D_{0Cd} D_{0Te} \exp\left(-\frac{E_{dif CdTe}}{kT_s}\right)$  - середній коефіцієнт поверхневої дифузії;  $E_{dif CdTe}$  - середня енергія активації поверхневої дифузії.

Таким чином, для проведення коректних розрахунків поверхневих концентрацій частинок сполуки необхідно знати значення  $E_{aCd}$ ,  $E_{aTe}$ ,  $E_{dif CdTe}$ . При цьому необхідно врахувати, що ці величини можуть змінюватися при зміні температури підкладки або випарника.

Зосередимо увагу на інтервалі температур підкладки  $T_s = (723 - 823) \text{ K}$  і випарника  $T_e = 893 \text{ K}$  де конденсація матеріалу відбувається у квазірівноважних умовах. Згідно [16] домінуючим процесом при таких режимах осадження плівок CdTe є десорбція, а визначена експериментально енергія активації адсорбції в цій області має значення  $E_{aCdTe} \approx 1,6 \text{ eV}$  [16, 145, 147]. Згідно співвідношень (5.14)-(5.15) можна записати:



$$E_{aCdTe} = E_{aTe} + E_{aTe} - E_{dif CdTe} \quad (5.16)$$

Таким чином, значення  $E_{aCd}$ ,  $E_{aTe}$  повинні задовольняти співвідношення (5.16) враховуючи, що у більшості робіт [16, 145, 147] отримане значення  $E_{dif CdTe} \approx 0,11$  еВ.

Виберемо зі всього набору експериментальних даних про енергії активації адсорбції елементів сполуки CdTe, представлених у табл. 1.5 (літогляд), ті енергії активації значення яких найбільш точно відповідають виразу (5.16). Такими енергіями є  $E_{aCd} = 0,81$  еВ,  $E_{aTe} = 0,96$  еВ [143, 145].

Знаючи величини енергій активації адсорбції елементів сполуки та потоки, що падають на підкладку, згідно (5.14) можна розрахувати поверхневі концентрації частинок Cd та Te<sub>2</sub>. Здійснивши перехід від поверхневої концентрації  $N_{Cd(Te)}$  до об'ємної  $n_{Cd(Te)}$  за допомогою співвідношення  $N_{Cd(Te)} = an_{Cd(Te)}$ , та скориставшись зв'язком між об'ємною концентрацією частинок і тиском газу  $n_{Cd(Te)} = P_{Cd(Te)} / kT_e$  отримаємо значення тисків компонентів сполуки, що сконденсувались на підкладку  $P_{Cd c}$ ,  $P_{Te c}$ . Відповідні розрахунки наведені на рис.5.4.

Як видно з рис. 5.4 при збільшенні  $T_s$  тиски сконденсованої пари суттєво зменшуються, це можна пояснити посиленням десорбції частинок з підкладки. Відомо [16], що у процесі конденсації CdTe пара халькогену краще конденсується на підкладку ніж пара металу, це підтверджується нашими розрахунками: тиск  $P_{Te c}$  дещо більший  $P_{Cd c}$ .

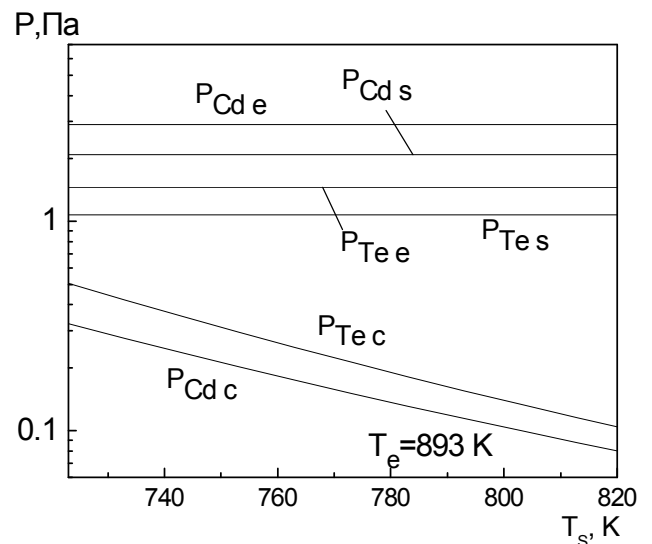


Рис. 5.4. Залежність тисків сконденсованих частинок від температури підкладки

Визначивши  $N_{Cd}$  та  $N_{Te}$  у відповідності до співвідношення (5.13) легко розрахувати  $N_{CdTe}$ . Аналогічно до розрахунків  $P_{Cd c}$ ,  $P_{Te c}$  можна знайти тиск сконденсованої пари сполуки  $P_{CdTe c}$ , після цього з використанням стандартного співвідношення

$$J_{CdTe c} = P_{CdTe c} / \sqrt{2\pi\mu_{CdTe}RT_s},$$

легко отримати значення відповідного даному тиску потоку сконденсованих частинок  $J_{CdTe c}$ .

Як видно з рис 5.5 при збільшенні температури підкладки, за рахунок десорбційних процесів, величина  $J_{CdTe c}$  зменшується. Максимальним вплив десорбційних процесів стає при критичних температурах підкладки  $T_s \approx 823$  К, вище яких плівки CdTe в КЗО, як правило, не конденсуються.

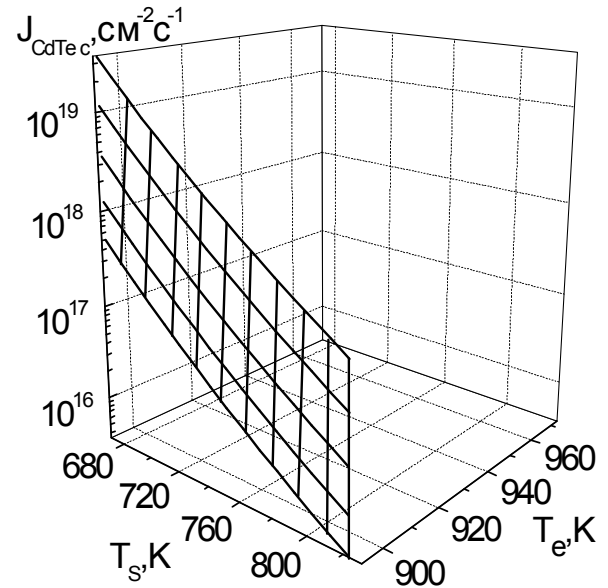


Рис. 5.5. Залежність потоку сконденсованих на підкладку частинок сполуки від температур підкладки та випарника

## 5.2. Загальна характеристика ВАХ та $\sigma$ - $T$ залежностей багат шарових структур на основі плівок CdTe [169]

Для дослідження енергетичного спектру ЛС власних дефектів у нелегованих плівках CdTe нами був застосований метод, що базується на аналізі ВАХ в режимі СОПЗ. Відомо [164-165], 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 із залежностей струм-напруга нами наряду з традиційним підходом [164-165] та методом, що запропонований у [127], використовувався метод інжекційної спектроскопії (ІС) глибоких

пасток [148, 166-168]. Метод аналізу ВАХ СОПЗ був вибраний для дослідження ЛС у плівках завдяки своїй високій чутливості до низьких концентрацій пасток ( $N_i < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) та можливості застосування до напівізолюючого матеріалу, яким, внаслідок свого високого опору, є плівки CdTe.

Для вивчення глибоких станів у шарах телуриду кадмію проводилося знімання темнових ВАХ сендвіч структур струмопровідна підкладка (Mo)–плівка CdTe –верхній струмознімальний контакт (Ag, In) при різних температурах вимірювання. Крім цього, досліджувалися залежності провідність – температура на омичній, а у ряді випадків квадратичній ділянці ВАХ. Після цього будувалися графіки у координатах  $\lg \sigma - 1/T$  та  $\lg(\sigma T^{-3/2}) - 1/T$ . Нахил залежностей  $\lg \sigma - 1/T$  дозволяє знайти енергії залягання акцепторних та донорних центрів у зразках при температурі вимірювання, у той час як нахил залежностей  $\lg(\sigma T^{-3/2}) - 1/T$  ці ж параметри при 0 К [160].

Типові ВАХ від багат шарових структур, де плівки CdTe отримані при різних фізико–технологічних умовах конденсації, побудовані у подвійних логарифмічних координатах наведені на рис 5.6. Як показали дослідження, вид ВАХ визначається умовами конденсації базового матеріалу, кристалічною структурою CdTe, матеріалом верхнього струмознімального контакту.

Встановлено, що у випадку структур Ag/CdTe/Mo при малій напрузі зміщення і різній полярності ВАХ структур були майже симетричними. При цьому коефіцієнт випрямлення при  $U \sim 0,5 \text{ В}$  не перевищував 5, а у більшості випадків складав 1,1–2. Прямому напрямку відповідала негативна полярність на верхньому струмознімальному контакті. ВАХ структур In/CdTe/Mo при прямому зміщенні в основному були схожі на залежності струм – напруга сендвіч структур Ag/CdTe/Mo, але при зворотній напрузі на ВАХ спостерігалися сублінійні ділянки, що свідчить про випрямлення струму у зразках внаслідок існування запірного шару.

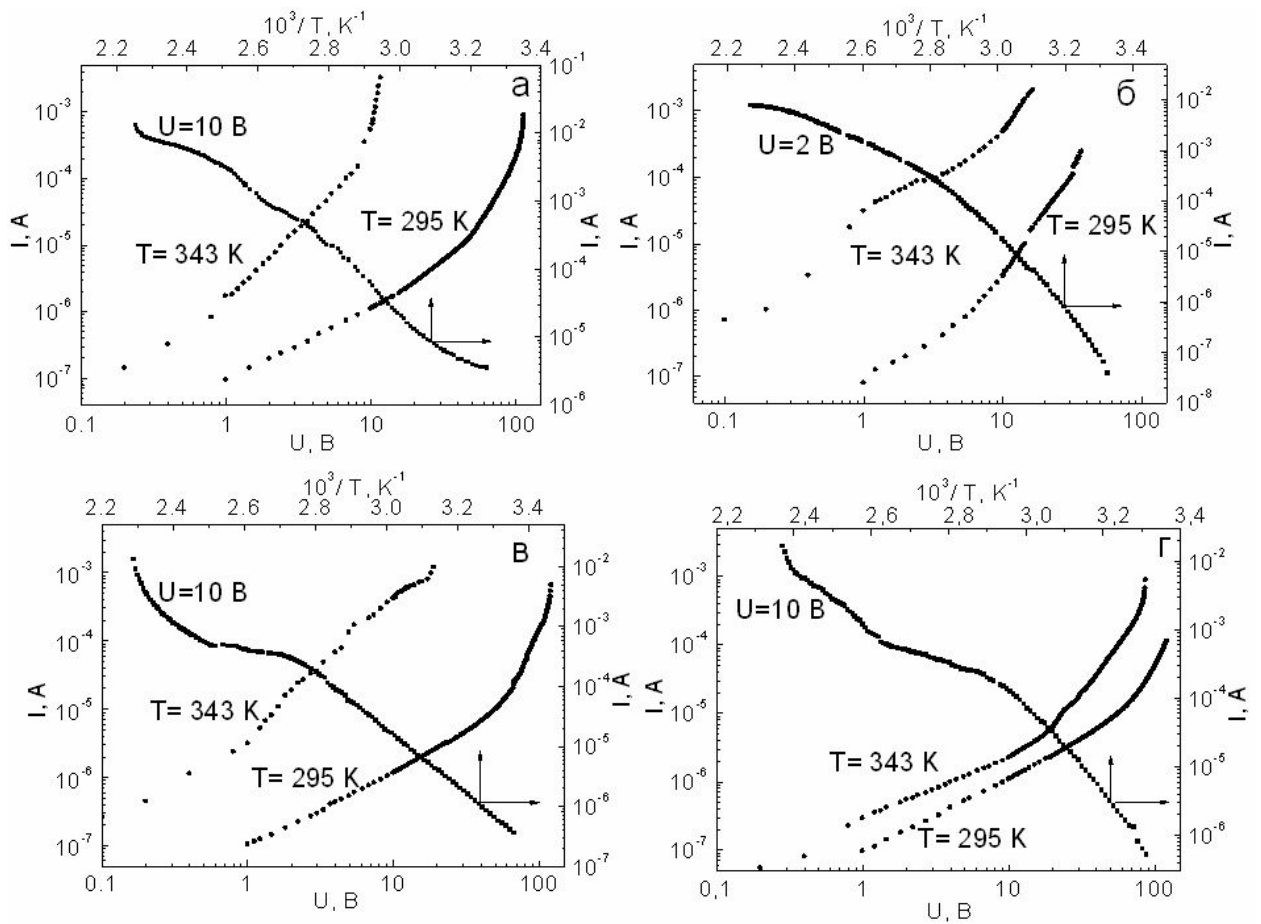


Рис. 5.6. Типові ВАХ структур Ag/CdTe/Mo, виміряні при різних температурах  $T$  та  $\lg \sigma - 1/T$  залежності одержані при напрузі  $U$ . Плівки CdTe отримані при  $T_e = 893$  К та  $T_s$ : 773 К (а); 748 К (б); 723 К (в); 673 К (г).

На ВАХ високотемпературних конденсатів при негативній полярності на верхньому контакті спостерігалось декілька ділянок з різним нахилом до осі напруги. Як правило, виділялись ділянки з залежністю струму від напруги:  $I \sim U$ ,  $I \sim U^2$ ,  $I \sim U^{3-5}$ ,  $I \sim U^{7-8}$ . У ряді випадків, після суперлінійних ділянок спостерігалась квадратична залежність  $I$  від  $U$ , яка потім знову переходила у суперлінійну з різним нахилом  $\eta$  ( $\eta \sim 13-25$ ). Особливості ВАХ добре розрізняються на залежностях  $\eta - \lg U$ , які дозволяють виявити тонку структуру кривих струм-напруга (рис.5.7).

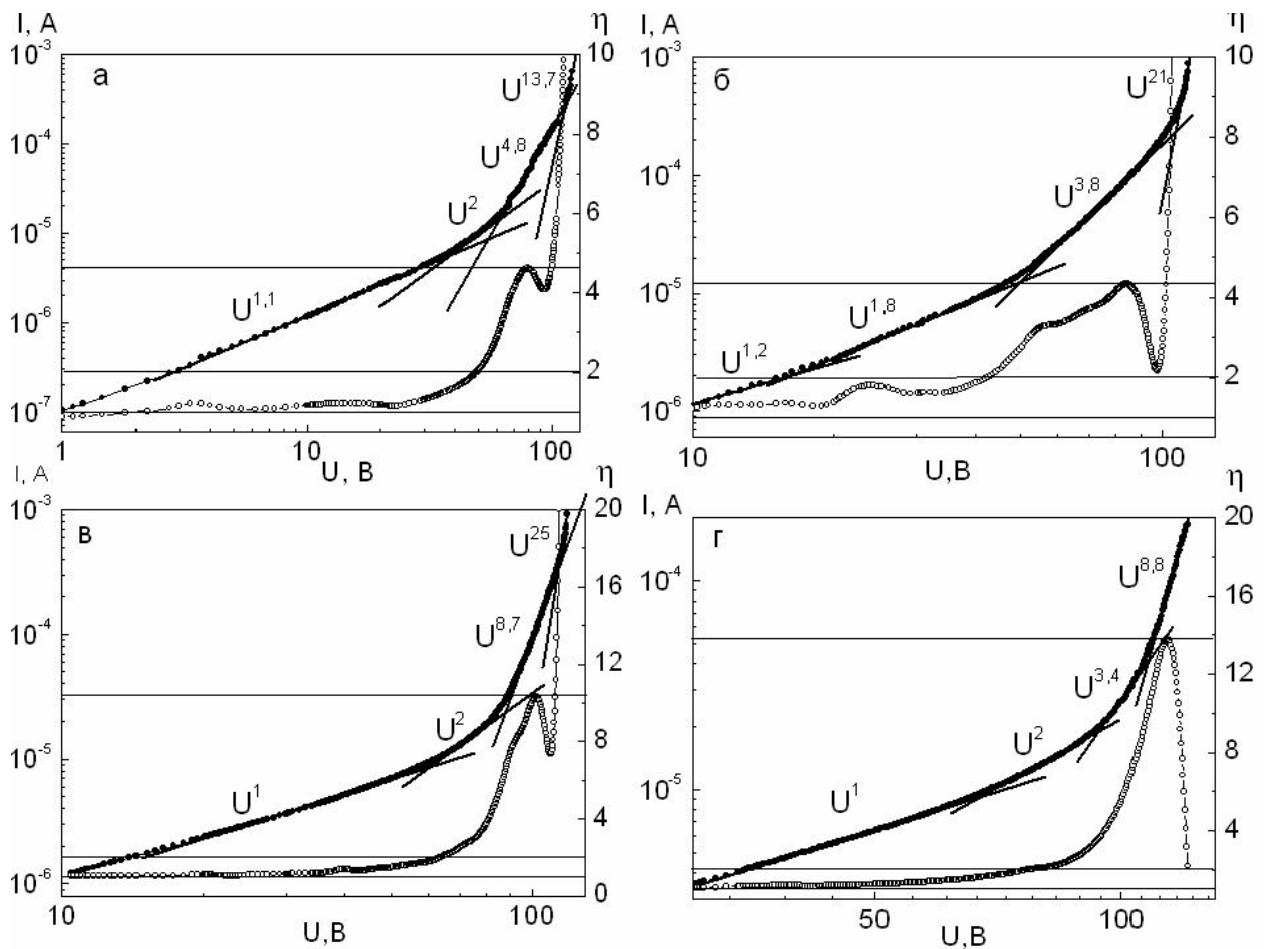


Рис. 5.7. ВАХ СОПЗ багат шарових структур Ag/CdTe/Mo у подвійних логарифмічних координатах та результати їх диференціювання. Плівки CdTe отримана при  $T_e = 893$  К та різних  $T_s$ : 723 К (а); 773 К (б); 798 К (в); 823 К (г)

Кожна точка цього графіку визначає кут нахилу кривої  $I - U$  у подвійному логарифмічному масштабі до осі напруги. Залежності  $\eta - \lg U$  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 [148].

Вигляд ВАХ досліджених зразків при зміні полярності і величини напруги зміщення  $U$ , як показано у [148], можна пояснити у рамках діодної моделі у присутності високого послідовного опору діода. У цьому випадку при низьких напругах струм через багат шарову структуру обмежується збідненим шаром на границі розділу плівка CdTe – провідна підкладка, а при

високих напругах – об’ємним зарядом у базовому шарі. Зразок при цьому необхідно розглядати як довгу інжекційну структуру [127]. У ряді випадків необхідно враховувати тунельно прозорий шар окису  $\text{TeO}_2$ , який дуже швидко утворюється на поверхні  $\text{CdTe}$  при винесенні плівок на повітря [148].

Вигляд отриманих ВАХ при високій напрузі зміщення є характерним для монополярної інжекції носіїв, але оскільки згідно з [127, 162-163] 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  $\lg I - \lg U$ ,  $\eta - \lg U$  та  $\lg \eta - \lg U$ . Це дозволило ідентифікувати відповідні високовольтові механізми зарядоперенесення у зразках серед інших, а у деяких випадках визначити їх тип.

Криві  $\lg \eta - \lg U$ , які використовувалися для ідентифікації режимів перенесення у багатошарових структурах наведені на рис. 5.8.

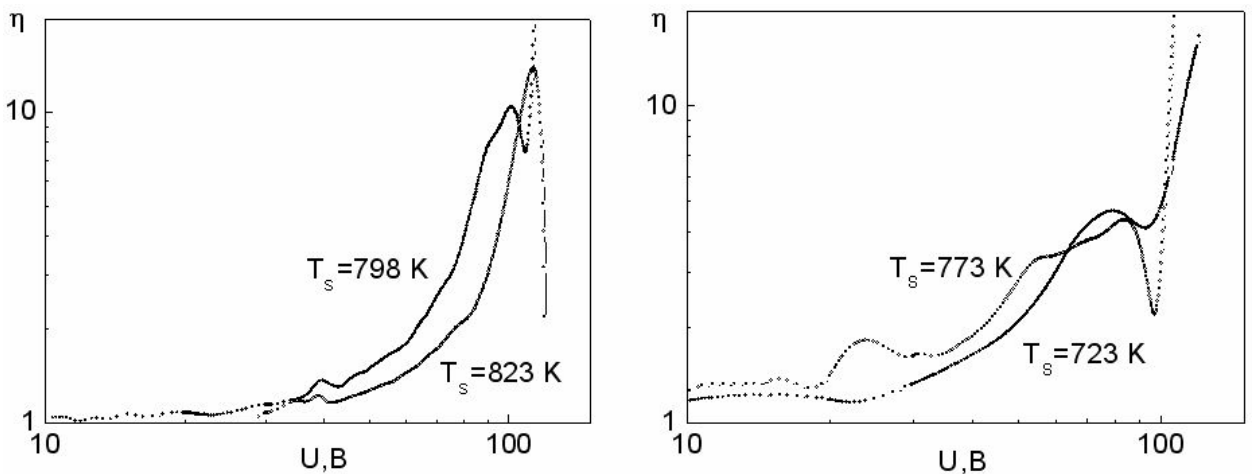


Рис. 5.8. Залежності  $\lg \eta - \lg U$ , які використовувалися для ідентифікації режимів перенесення у багатошарових структурах  $\text{Ag/CdTe/Mo}$ , з базовим шаром  $\text{CdTe}$  отриманим при  $T_e = 893 \text{ K}$  та різних температурах підкладки  $T_s$ .

Для подальшого уточнення домінуючого механізму струмоперенесення через базовий шар  $\text{CdTe}$  нами у екстремальних точках залежності  $\eta - \lg U$

розраховувався коефіцієнт дискримінації  $Q_{ext}$  та проводилося його співставлення з коефіцієнтами, характерними для інших механізмів [127]. Для цього використовувалися програми розроблені у [148]. В результаті розрахунків з'ясувалося (табл. 5.1), 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 [127] свідчить про те, що екстремуми на залежностях  $\eta - \lg U$  обумовлені заповненням пасток, розміщених у плівках CdTe, носіями заряду, інжекттованими з металевого контакту. Використання декількох методів дискримінації механізму зарядоперенесення у досліджених структурах, які доповнюють один одного, дозволяє з великою достовірністю стверджувати, що особливості ВАХ обумовлені саме механізмом СОПЗ.

Таблиця 5.1

## Результати ідентифікації механізмів зарядоперенесення через зразки

Режим конденсації плівки	№ максимуму	$U$ , В	$\eta$	$Q_{BE}$	$Q_{PI}$	$Q_{ext}$	Механізм зарядоперенесення
$T_s=723$ К, $T_e = 893$ К	1	79,5	4,6	6,4	18,5	1980460,4	СОПЗ
$T_s=748$ К, $T_e = 893$ К	1	14,4	3,9	15,9,4	15,5	259767,3	СОПЗ
	2	32,3	6,3	81,8	25,3	131352,7	СОПЗ
$T_s=773$ К, $T_e = 893$ К	1	84,3	4,3	4,4	17,3	1075780,9	СОПЗ
$T_s=798$ К, $T_e = 893$ К	1	102,3	10,3	625,6	41,1	1766607,7	СОПЗ
$T_s=823$ К, $T_e = 893$ К	1	113,7	13,8	6721,8	55,1	2872623,4	СОПЗ

Високопольові механізми зарядоперенесення (ефект Пула-Френкеля чи інші) у плівках, як свідчить аналіз залежностей  $\lg \eta - \lg U$ , спостерігались лише при напругах близьких до  $U$  переключення у низькоомний стан. Перехід високоомних зразків у низькоомний стан при цьому, у більшості випадків, був незворотним.

У подальшому нами оброблялися ВАХ вигляд яких обумовлений інжекційними струмами. На таких кривих, ділянці стрімкого зростання струму, як правило, передує ділянка з майже квадратичною залежністю  $I$  від  $U$  (рис. 5.7). Це є характерним для СОПЗ у випадку присутності у зразках мілких пасток. Іноді суперлінійна залежність  $I$  від  $U$  спостерігалась одразу після омічної ділянки ВАХ. Така ВАХ є характерною для заповнення глибоких пасток [164-165].

На кривих  $\eta - \lg U$ , отриманих у результаті обробки ВАХ СОПЗ, як правило, спостерігалось 1–4 максимуми, яким на  $I - U$  залежностях відповідали ділянки стрімкого зростання струму. При цьому, найбільш часто, значення  $\eta_{ext}$  лежали в інтервалі 4–8. Іноді на залежності  $\eta - \lg U$  виявлялися практично горизонтальні ділянки з майже постійним 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.

Як показано у [148], метод ІС за ВАХ СОПЗ дозволяє побудувати залежності  $h(E) = 1/e \cdot d\rho_a/dE_F - E_F$ , які фактично дають можливість реконструювати енергетичний розподіл пасток у ЗЗ матеріалу. При розрахунках параметрів ЛС їх глибина залягання знаходилась згідно положення максимуму на залежності  $h(E)$ , а концентрація визначалась за площею під кривою. В основному нами використовувалось низькотемпературне наближення методу ІС [148, 166-168]. Для обробки експериментальних ВАХ застосовувались як точні, так і спрощені співвідношення цього методу. Використовувались також модельні уявлення розвинуті у [127], які базуються на параболічній апроксимації ступеня ВАХ. Це дозволило суттєво підвищити достовірність одержаних результатів, а також уникнути похибок, пов'язаних з некоректністю операції диференціювання, яка використовується при обробці ВАХ. Деякі результати



реконструкції енергетичного розподілу пасток у зразках з використанням методу ІС наведені на рис.5.9.

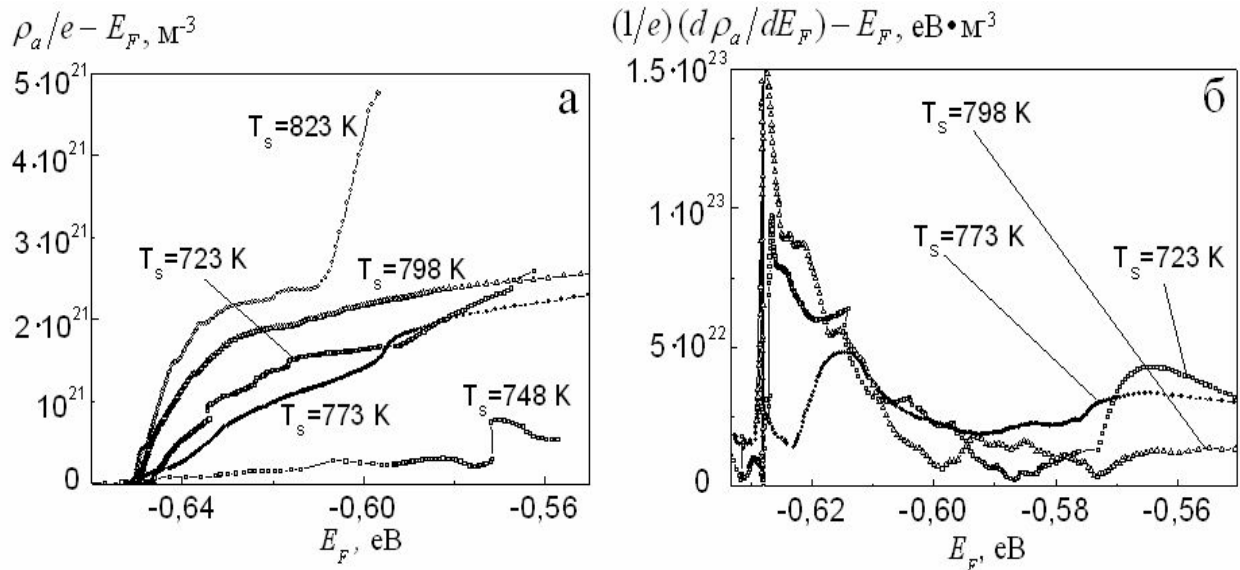


Рис. 5.9. Типові диференціальні криві  $\rho_a/e - E_F$  (а) та  $\frac{1}{e} \frac{d\rho_a}{dE_F} - E_F$  (б), які одержані у результаті обробки ВАХ СОПЗ.

Омічні ділянки ВАХ були використані нами для розрахунку питомої провідності шарів CdTe та положення рівноважного рівня Фермі у них.

Результати вивчення енергетичного спектру пасток у плівках CdTe можливо частково перевірити шляхом дослідження температурної залежності провідності конденсатів. Типові графіки  $\lg\sigma - 1/T$  зняті на омічній ділянці ВАХ наведені на рис. 5.10. Як видно з цього рисунка, для досліджених сендвіч-структур в області високих температур має місце активаційна залежність провідності, яка при зниженні  $T$  переходить у безактиваційну. У області температурної активації провідності спостерігалось 2–4 лінійні ділянки, розділені ділянкою насичення домішок, де нахил лінії визначався температурною залежністю рухливості носіїв. Енергія активації провідності визначалась нами на кожній лінійній ділянці залежності  $\lg\sigma - 1/T$  ( $\lg(\sigma T^{-3/2}) - 1/T$ ). Розрахунки активаційної енергії проводились у відповідності з виразами характерними для некомпенсованих або компенсованих напівпровідників залежно від вигляду функції  $\lg\sigma - 1/T$  [160].

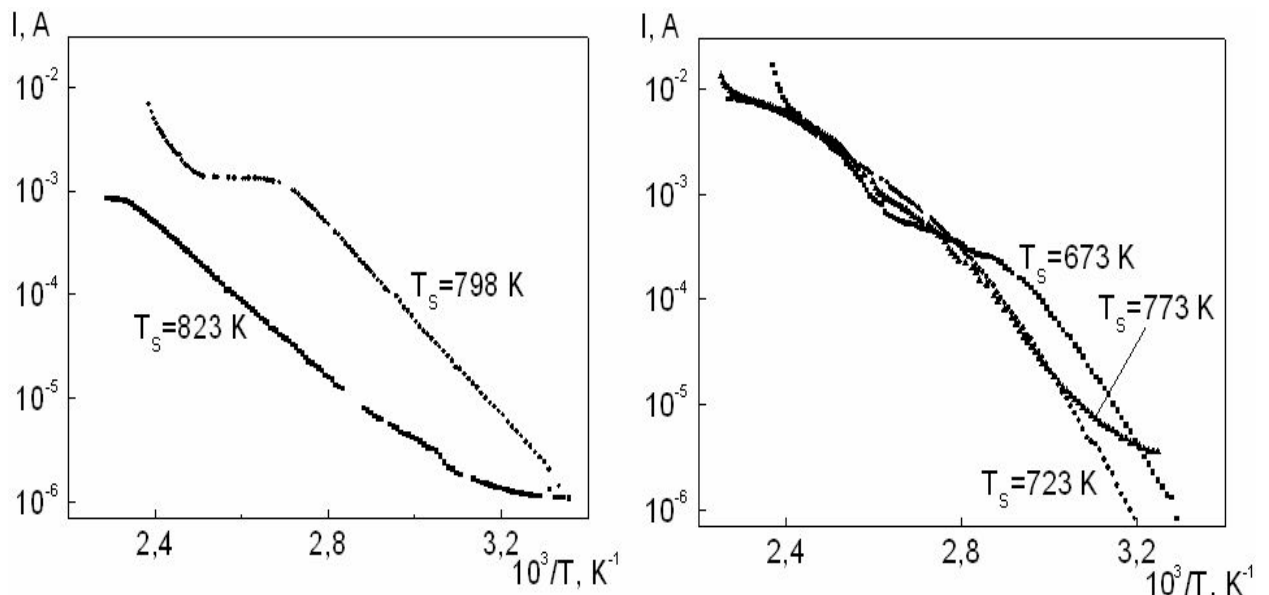


Рис. 5.10. Типові залежності  $\lg \sigma - 1/T$  зняті на омичній ділянці ВАХ сендвіч структур Ag/CdTe/Mo. Плівки CdTe отримані при  $T_e = 893$  K та різних температурах підкладки  $T_s$

### 5.3. Визначення параметрів ЛС із ВАХ СОПЗ та $\sigma$ - $T$ залежностей та порівняння результатів з даними моделювання [169, 170]

Результати розрахунків параметрів ЛС у конденсатах CdTe знайдені з ВАХ СОПЗ з використанням методу ІС та методу [127] наведені у таблиці 5.2. Цими методами у плівках CdTe виявляється ряд груп пасток з найбільш ймовірною глибиною залягання, що складає  $E_{t1}=(0,68-0,70)$  eВ,  $E_{t2}=(0,60-0,63)$  eВ,  $E_{t3}=(0,56-0,57)$  eВ,  $E_{t4}=(0,51-0,53)$  eВ,  $E_{t5}=(0,45-0,46)$  eВ,  $E_{t6}=(0,39-0,4)$  eВ. Тут точність визначення  $E_t$  не перевищує  $kT$ . Концентрація знайдених ЛС лежить в інтервалі  $N_t=10^{12} - 10^{15}$  см<sup>-3</sup> і у більшості випадків зростає при наближенні їх енергій залягання до краю зони провідності. Пастки за формою профілю  $h(E) = N/\sqrt{2\pi}\sigma_t \exp(\Delta E^2/2\sigma_t^2)$  є близькими до моноенергетичних з напівшириною  $\sigma_t = 0,011-0,015$  eВ. У більшості зразків домінуючими пастками, які в основному визначали вигляд ВАХ СОПЗ, є ЛС з енергією  $E_t=0,60-0,63$  eВ;  $E_t=0,56-0,57$  eВ;  $E_t=0,45-0,46$  eВ.

Параметри ЛС у плівках CdTe, які розраховані з використанням кількох модифікацій диференційного методу

Режим конденсації плівок	Модельний метод [127]		Метод ІС [148, 166-168]			Моделювання ТД $N, \text{см}^{-3}$
	$E_t$ , еВ	$N_t, \text{см}^{-3}$ , монорівень	$E_t$ , еВ	$N_t, \text{см}^{-3}$ , монорівень	$N_t, \text{см}^{-3}$ , гаус	
$T_s=723 \text{ K}$ , $T_e = 893 \text{ K}$	0,62	$3,7 \cdot 10^{15}$	0,62	$6,6 \cdot 10^{15}$	$1,6 \cdot 10^{15}$	$4,1 \cdot 10^{12}$
			0,56	$4,4 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{15}$	
$T_s=748 \text{ K}$ , $T_e = 893 \text{ K}$	0,61	$4,3 \cdot 10^{14}$	0,61	$1,4 \cdot 10^{15}$	$2,3 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{13}$
	0,58	$8,5 \cdot 10^{14}$	0,57	$2,7 \cdot 10^{15}$	$4,6 \cdot 10^{14}$	
$T_s=773 \text{ K}$ , $T_e = 893 \text{ K}$	0,60	$2,64 \cdot 10^{15}$	0,61	$4,9 \cdot 10^{15}$	$9,7 \cdot 10^{14}$	$7,9 \cdot 10^{13}$
			0,56	$3,5 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{15}$	
$T_s=798 \text{ K}$ , $T_e = 893 \text{ K}$	0,62	$5,6 \cdot 10^{15}$	0,61	$9,4 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{15}$	$3,1 \cdot 10^{14}$
			0,58	$1,7 \cdot 10^{15}$	$4,2 \cdot 10^{15}$	
$T_s=823 \text{ K}$ , $T_e = 893 \text{ K}$	0,64	$9,81 \cdot 10^{15}$	0,62	$2,0 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{15}$	$1,3 \cdot 10^{15}$
			0,57	$1,7 \cdot 10^{16}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	
$T_s=748 \text{ K}$ , $T_e = 1068 \text{ K}$	0,66	$2,1 \cdot 10^{12}$	0,69	$9,8 \cdot 10^{11}$	$5,6 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{12}$
	0,62	$3,4 \cdot 10^{13}$	0,63	$4,3 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	
	0,57	$2,6 \cdot 10^{13}$	0,56	$8,2 \cdot 10^{12}$	$4,9 \cdot 10^{12}$	
			0,40	$4,3 \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^{13}$	
Епітаксіальна $T_s=753 \text{ K}$ , $T_e = 993 \text{ K}$			0,62	$4,6 \cdot 10^{12}$	$5,6 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{12}$
			0,52	$1,3 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	
			0,41	$1,1 \cdot 10^{14}$	$4,9 \cdot 10^{12}$	

Лише пастки з енергією  $E_t=0,40$  еВ у випадку, якщо вони виявлялись, мали більшу концентрацію.

Слід відзначити, що ЛС, що спостерігались у полікристалічних плівках, виявлялись також і у монокристалічних зразках. У ЗЗ монокристалічного телуриду кадмію вдавалось розрізнити пастки з енергією залягання  $E_t=(0,56-0,57)$  еВ;  $E_t=(0,52-0,53)$  еВ;  $E_t=(0,45-0,46)$  еВ та  $E_t=(0,40-0,41)$  еВ.

Інтервал сканування спектру ЛС у плівках CdTe визначався положенням рівноважного рівня Фермі  $E_{F0}$  та квазірівня Фермі у момент переключення багатошарових структур у низькоомний стан. Початкове положення рівня Фермі задається рівноважною концентрацією носіїв у халькогеніді, а отже провідністю плівок. Оскільки монокристалічні

конденсати мали нижчий опір ніж полікристалічні (у 10-100 разів), рівноважний рівень Фермі був розташований у них ближче до зони провідності (валентної) ніж у полікристалічних. У зв'язку з цим найбільш глибокі пастки методом ВАХ СОПЗ у монокристалічних плівках не виявлялися. Саме тому пастки з  $E_t \sim 0,70$  еВ та  $E_t \sim 0,62$  еВ, які знайдені нами у полікристалічних зразках, цілком можливо можуть бути присутніми і у більш низькоомних монокристалічних плівках.

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 як об'ємних так і розташованих на межах зерен.

Можливість виявлення у зразках мілких пасток ( $E_t \leq 0,40$  еВ) обмежувалася явищем їх переключення у низькоомний стан, яке стимулювалось саме заповненням ЛС. Тому нами спостерігалися лише пастки, які мали енергію залягання більшу, ніж зазначена. Однак, у досліджених зразках можливо існування ЛС з енергією залягання меншою ніж 0,40 еВ, про що свідчать дані одержані з нахилу  $\sigma - T$  залежностей. Результати співставлення глибин залягання ЛС знайдених з ВАХ СОПЗ та  $\sigma - T$  залежностей наведені у табл. 5.3.

Як свідчить аналіз  $\sigma - T$  залежностей у високотемпературних полікристалічних конденсатах спостерігались такі енергії активації провідності  $E_t = 0,15; 0,33; 0,40-0,41; 0,46; 0,60-0,61, 0,80$  еВ. У монокристалічних плівках виявлялися ЛС з меншою енергією активації:  $E_t = 0,06-0,07; 0,13-0,14; 0,22-0,23; 0,29; 0,40; 0,46$  еВ. Енергія активації  $E_t = 1,50-1,52$  еВ, яка є характерною для високих температур вимірювання, відповідає ширині ЗЗ. Слід зазначити, що значення  $E_t$  знайдені з  $\sigma - T$  залежностей добре корелюють зі значеннями глибини залягання пасток, які спостерігалися у плівках CdTe методом ВАХ СОПЗ.

Глибини залягання рівнів ЛС дефектів у 33 CdTe

$\Delta E$ , eВ			Можлива інтерпретація
Із ВАХ СОПЗ	Із $\sigma$ - $T$ залежностей		
полікристалічні плівки	полікристалічні плівки	епітаксіальні плівки	
0,68-0,70	-	-	$V_{Te}^{2+}$ (0,71 eВ) [27]
0,60-0,63	0,60	-	$Te_{Cd}^{2+}$ (0,59 eВ) [27]
0,56-0,57	0,57	-	$Cd_i^{c2+}$ (0,56 eВ) [27]
0,51-0,53	-	-	$V_{Te}^{2+}$ (0,50 eВ) [21]
0,45-0,46	0,46	0,46	$Cd_i^{c+}$ (0,46 eВ) [27]
0,39-0,40	0,40-0,41	0,40	$Te_{Cd}^{2+}, V_{Te}^{+}$ (0,40 eВ) [21]
-	0,33	0,29	$Cd_i^{a2+}$ (0,33 eВ) [27]
-	-	0,22-0,23	$Cd_i^{2+}$ (0,20 eВ) [21]
-	0,15	0,13-0,14	
-	-	0,06-0,07	

Оскільки плівки телуриду кадмію спеціально не легувалися, можна зробити висновок, що всі знайдені ЛС обумовлені власними ТД, їх комплексами, неконтрольованими домішками та їх комплексами з власними дефектами. Нажаль методи, що використані для знаходження параметрів ЛС, не дозволяють напряму визначити їх природу. Однак така інтерпретація можлива шляхом співставлення експериментальних результатів з літературними даними підсумованими у табл. 5.3. Як вже вказувалося існує велика кількість суперечливих даних про глибини залягання рівнів тих чи інших власних ТД в CdTe. Саме тому можлива лише приблизна ідентифікація виявлених ЛС. Нами для встановлення типу виявлених пасток в основному використовувалися розрахунки проведені Веєм у [26-27] методом «*ab initio*», як такі що викликають найбільшу довіру, та дані [21].

Згідно з розрахунками Вея глибокі центри з глибиною 0,71 eВ належать  $V_{Te}^{2+}$ . Нами експериментально спостерігався рівень з  $E_f=0,68-0,70$  eВ, який можливо обумовлений саме цим дефектом. Аналогічно ЛС з енергіями  $E_c-(0,60-0,63)$  eВ можуть належати антиструктурному дефекту  $Te_{Cd}^{2+}$  (0,59 eВ), а з 0,56-0,57 eВ та 0,45-0,46 eВ міжвузловому кадмію у різних зарядових

станах -  $Cd_i^{c2+}$  (0,56 eВ),  $Cd_i^{c+}$  (0,46 eВ). Рівень з енергією  $E_c$ -0,29 eВ те ж утворюється власним дефектом пов'язаним з кадмієм  $Cd_i^{a2+}$  (0,33 eВ). Різні енергії іонізації міжвузлового кадмію обумовлені його розташуванням в окто- або тетраедричному положенні у кристалічній ґратці матеріалу.

Деякі інші енергії рівнів власних ТД одержані у результаті розрахунків «*ab initio*» в [21]. Згідно з ними ЛС з енергією залягання 0,40 eВ може належати як  $V_{Te}^+$  так  $Te_{Cd}^{2+}$ . Енергію іонізації 0,20 eВ має  $Cd_i^{c2+}$ . Необхідно зазначити, що розрахунки проведені різними авторами суттєво відрізняються один від одного, а також від даних ЕПР та експериментальних результатів отриманих іншими методами (див. табл.1.3). Саме тому для порівняння з експериментальними даними з провідності плівок CdTe (положення рівня Фермі) при моделюванні, як і раніше використовувались три набори енергій залягання ЛС: Вея, Фочука, власний набір параметрів ТД. Результати співставлення розрахункових та експериментальних результатів наведені на рис. 5.6.

Одночасно, методом квазіхімічних реакцій з використанням власного набору параметрів дефектоутворення розраховувалася концентрація деяких ідентифікованих видів ТД. Результати співставлення цих даних наведені у таблиці 5.2. Як видно з рис.5.6 та табл. 5.2 спостерігається певна кореляція розрахункових та експериментальних результатів.

Ще більш обґрунтовані висновки про достовірність розробленого алгоритму моделювання спектра ТД у матеріалі, можна зробити за результатами порівняння теоретично розрахованого положення рівня Фермі з одержаним експериментально шляхом вимірювання провідності зразків. Результати такого порівняння приведені на рис. 5.11.

З рис. 5.6 видно, що найбільше відповідають експериментальним даним результати моделювання згідно наборів енергій залягання ЛС Фочука та набір запропонований в даній роботі.

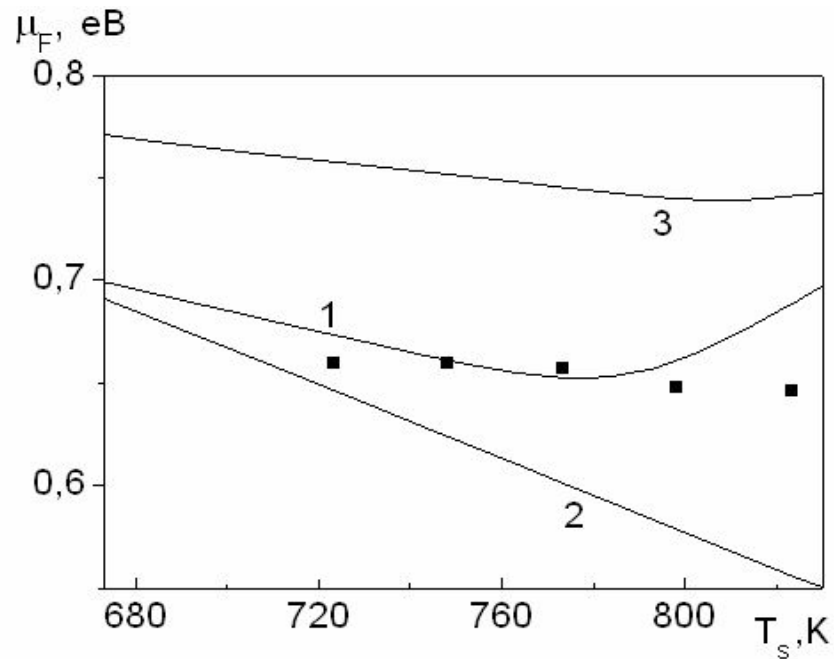


Рис. 5.11. Результати порівняння розрахунку положення енергії Фермі в плівках CdTe та експериментальних даних. Використані різні набори енергій залягання ЛС 1-[51], 2-[26], 3- рівні ЛС запропоновані у даній роботі, ■ – експериментальні дані отримані з вимірювання провідності шарів.

Встановлено, що відхилення експериментальних даних від результатів моделювання знаходиться у межах 0,07 еВ. Необхідно відзначити, що використання набору енергій залягання ЛС Фочука (крива 1) забезпечує найкращу кореляцію між теоретичними і експериментальними результатами, у достатньо широкому інтервалі, хоча загальний вигляд кривої 3 (набір енергій залягання ЛС запропонований у даній роботі) більше відповідає ходу зміни значень енергії Фермі розрахованій від  $T_s$ .

Найбільш об'єктивна інформація про спектр ТД у плівках CdTe може бути отримана якщо порівняння результатів моделювання проводити як з електрофізичними так із структурними характеристиками плівок. Для цього нами за відомим ансамблем ТД у матеріалі розраховувалася його стехіометрія. Ці результати порівнювалися з даними розрахованого відношення концентрацій елементів сполуки отриманими за допомогою рентгеноспектрального аналізу (рис. 3.16).

Ансамбль точкових дефектів може впливати на значення рентгенівської густини матеріалу, такий вплив може бути оцінений за допомогою наступного співвідношення [66]:

$$\begin{aligned} \rho_p = & (4/(a^3 N_A)) \cdot \mu_{CdTe} \cdot (\mu_{Cd} \cdot ((N(V_{Cd}^0) + N(V_{Cd}^+) + N(V_{Cd}^{2+})) - \\ & - (N(Cd_i^0) + N(Cd_i^+) + N(Cd_i^{2+}))) - \\ & - \mu_{Te} \cdot ((N(V_{Te}^0) + N(V_{Te}^+) + N(V_{Te}^{2+})) - (N(Te_i^0) + N(Te_i^-) + N(Te_i^{2-}))) + \\ & + (\mu_{Te} - \mu_{Cd}) \cdot (N(Te_{Cd}^0) + N(Te_{Cd}^+) + N(Te_{Cd}^{2+}))) \end{aligned} \quad (5.17)$$

Результати розрахунку рентгенівської густини плівок з використанням моделювання ансамблю ТД представлений на рис. 3.10.

Як видно з рисунка спостерігається кореляція між результатами моделювання та визначеними експериментально значеннями рентгенівської густини матеріалу. Водночас точність рентгенографічних методів не забезпечує ефективність порівняння цих результатів.

Відомо, що різницю концентрацій вакансій і міжвузлових атомів (заряджених і нейтральних) у напівпровіднику, тобто переважаючий тип дефектів, можна знайти з виразу [35]:

$$\Delta N = \frac{\rho a^3 N_A - 4\mu}{\bar{A} a^3}, \quad (5.18)$$

де  $\mu$ ,  $\bar{A}$  - молярна та середня атомна маса сполуки.

Відповідні розрахунки наведені в табл. 5.4. Як видно з таблиці, плівки CdTe представляють собою твердий розчин віднімання, тобто домінуючими дефектами у них повинні бути вакансії. Це корелює з даними розрахунку ансамблю власних ТД у плівках, як для випадку повної рівноваги так і гартування.



Повна концентрація ТД у плівках CdTe (розрахунки проведені для  $\rho = 5853,535$ , кг/м<sup>-3</sup>)

$T_s$ , К	$a$ , нм	$N \cdot 10^{-18}$ , см <sup>-3</sup>
433	0,648130	-9,52
573	0,648163	-5,03
623	0,648173	-3,67
633	0,648185	-2,04
673	0,648186	-1,91
723	0,648186	-1,91
763	0,648192	-1,09
768	0,648198	-2,74
773	0,648182	-2,45
823	0,648176	-3,27
шихта невідп.	0,648213	1,77
шихта відп.	0,648173	-3,67
стехіом. мат.	0,648200	

Не зовсім добре співпадання результатів визначення концентрацій ТД з використанням методу КР, та за періодом ґратки матеріалу можна пояснити тим що, розрахунки згідно методу КР проводяться для крайніх випадків рівноваги ТД, тоді як ансамбль власних ТД реальних плівок перебуває у проміжному стані.

## Висновки до розділу 5

Проведене моделювання термодинамічних процесів, що супроводжують випаровування, перенесення та конденсацію тонких плівок CdTe у КЗО.

1. Побудована модель, яка передбачає перенесення в'язких газів у перехідному режимі від випарника до підкладки:

- показано, що процеси перенесення істотно впливають на величини потоків пари та парціальні тиски компонентів сполуки біля підкладки. Різниця тисків біля випарника та підкладки може становити 10-100 Па залежно від довжини робочої камери КЗО;

- встановлено, що внаслідок різних властивостей атомів кадмію і телуру, у ряді випадків падіння тиску металу за довжиною КЗО відбувається швидше ніж халькогену. Це дозволило визначити оптимальні для конденсації стехіометричних плівок CdTe розміри КЗО.

2. Враховано процеси десорбції, що супроводжують конденсацію плівок в умовах близьких до термодинамічно рівноважних ( $T_s=(723-823)$  К). Показано, що завдяки цим процесам, величина тиску речовини, яка конденсується на підкладку, може бути меншою від тиску пари, яка досягла підкладки, на 1-1,5 Па залежно від режимів конденсації плівок.

3. З урахуванням процесів в'язкого перенесення між випаровувачем та підкладкою розраховані потоки компонентів сполуки та їх парціальні тиски біля підкладки залежно від фізико-технологічних параметрів конденсації плівок. Це в подальшому дозволило більш адекватно розрахувати ансамбль ТД в плівках.

4. За допомогою методів аналізу ВАХ СОПЗ та  $\sigma$ - $T$  залежностей у забороненій зоні полікристалічного матеріалу виявлені ЛС з енергіями залягання  $E_{t1}=0,68-0,70$  еВ;  $E_{t2}=0,60-0,63$  еВ;  $E_{t3}=0,56-0,57$  еВ;  $E_{t4}=0,51-0,53$  еВ;  $E_{t5} = 0,45-0,46$  еВ;  $E_{t6} = 0,39-0,40$  еВ;  $E_{t7} = 0,13-0,15$  еВ та концентраціями  $10^{12}-10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать

власним ТД, а також їх комплексам. Ці дані використані при моделюванні ансамблю ТД у плівках CdTe.

5. Проведена оптимізація параметрів дефектоутворення у конденсатах, шляхом порівняння результатів моделювання з електричними (концентрація носіїв та ЛС дефектів, провідність, положення рівня Фермі) і структурними (стехіометрія, період ґратки, рентгенівська густина) характеристиками тонких шарів.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено комплексне дослідження структурних (морфології поверхні, розмірів зерна, текстури, фазового складу, періоду ґратки матеріалу) і субструктурних (розміру ОКР, рівня мікронапружень) характеристик плівок CdTe, отриманих методом КЗО, а також їх стехіометрії залежно від умов нанесення. Виявлений оптимальний температурний інтервал ( $T_s=600-650$  К) в якому розмір ОКР у напрямку [111] є максимальним  $L\sim 85$  нм. Встановлено, що рівень мікрореформацій у шарах у напрямку [111] носить активаційний характер та слабо зменшується при збільшенні  $T_s$  від  $\varepsilon=1,1\cdot 10^{-3}$  до  $\varepsilon=0,69\cdot 10^{-3}$ . За результатами цих досліджень розрахована концентрація ДП ( $\alpha'=0,19-0,79$  %) та густина дислокацій у плівках ( $\rho=3,9-8,1\cdot 10^{14}$  лін/м<sup>2</sup>).

Визначені умови конденсації ( $T_e=893-923$  К,  $T_s=673-823$  К) однофазних високотекстурованих, структурнодосконалих полікристалічних плівок CdTe з великим розміром зерен ( $d>10$  мкм) та стовпчастою структурою в яких вплив меж кристалітів та інших протяжних дефектів в об'ємі зерен на їх електрофізичні характеристики незначний.

2. Вперше здійснено порівняння результатів розрахунків ансамблю ТД у монокристалах CdTe, проведених з використанням декількох найбільш обґрунтованих у наш час моделей дефектоутворення та наборів констант КР, що дозволило вибрати найбільш адекватну модель дефектоутворення у матеріалі. Запропонований та розроблений універсальний підхід, що враховує найбільш повний спектр ТД у халькогеніді. З використанням цього підходу для двох крайніх випадків, ПРД та ГД описані процеси дефектоутворення у монокристалах та тонких плівках CdTe, одержаних в умовах близьких до термодинамічно рівноважних. Встановлено, що різні моделі передбачають, що плівки CdTe, отримані при  $T_e>900-970$  К, незалежно від температури підкладки, завжди мають *n*-тип провідності. Лише при нижчих температурах  $T_e$  можна отримати плівки *p*-типу.

3. З використанням розрахунків термодинамічних параметрів дефектів «*ab initio*» проведено дослідження процесів дефектоутворення у плівках CdTe. Розраховані концентрації домінуючих ТД та вільних носіїв заряду (повна рівновага  $N \approx 7 \cdot 10^{21} - 5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ,  $n \approx 3 \cdot 10^{20} - 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , гартування  $N \approx 10^{18} - 8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ ,  $n \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ ). Встановлено, що тип домінуючих ТД як і тип провідності матеріалу істотно залежить від вибору енергетичних параметрів дефектоутворення. Розраховано положення рівня Фермі у плівках залежно від фізико-технологічних режимів їх нанесення. Показано, що у випадку повної рівноваги рівень Фермі слабо змінюється (0,65-0,70 еВ) поблизу середини ЗЗ матеріалу, що відповідає напівізолюючому матеріалу.

4. Для випадку випаровування CdTe у КЗО, яке відповідає перехідному режиму, створена модель процесів перенесення в'язкої пари компонентів сполуки від випарника до підкладки з їх подальшою конденсацією. Показано, що ці процеси можуть істотно впливати на величини потоків пари та парціальні тиски компонентів сполуки біля підкладки. Різниця тисків біля випарника та підкладки може становити  $\Delta P = 1 - 100 \text{ Па}$  залежно від довжини робочої камери КЗО та  $T_e$ . Відповідні процеси враховані при розрахунках ансамблю ТД у рамках квазіхімічного формалізму.

5. За допомогою методів аналізу ВАХ СОПЗ та  $\sigma$ - $T$  залежностей у забороненій зоні матеріалу виявлені ЛС з енергіями залягання  $E_{t1} = 0,68 - 0,70 \text{ еВ}$ ;  $E_{t2} = 0,60 - 0,63 \text{ еВ}$ ;  $E_{t3} = 0,56 - 0,57 \text{ еВ}$ ;  $E_{t4} = 0,51 - 0,53 \text{ еВ}$ ;  $E_{t5} = 0,45 - 0,46 \text{ еВ}$ ;  $E_{t6} = 0,39 - 0,40 \text{ еВ}$ ;  $E_{t7} = 0,13 - 0,15 \text{ еВ}$  та концентраціями  $10^{18} - 10^{20} \text{ м}^{-3}$ . Проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним ТД. Ці дані використані при моделюванні ансамблю ТД у плівках CdTe.

Проведена оптимізація параметрів дефектоутворення у конденсатах, шляхом порівняння результатів моделювання з електричними (концентрація носіїв та ЛС дефектів, провідність, положення рівня Фермі) і структурними (стехіометрія, період ґратки, рентгенівська густина) характеристиками шарів. Встановлена кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями отриманих величин.

На завершення автор висловлює глибоку подяку науковому керівнику кандидату фізико-метематичних наук, доценту кафедри загальної та теоретичної фізики СумДУ Опанасюку А.С. за постійну увагу і керівництво під час написання дисертації, професору кафедри фізичної електроніки Перекрестову В.І за проведення ряду електронномікроскопічних досліджень, доценту кафедри інформатики Тиркусовій Н.В. за допомогу в обробці ВАХ СОПЗ, старшому науковому співробітнику Інституту прикладної фізики НАН України Данильченко С.М. за консультації при обробці даних рентгеноструктурних досліджень.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості/ Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук.- К.: Іван Федоров, 2000. -198 с.
2. Zanio K. Cadmium telluride/ K. Zanio //Semiconductors and Semimetals. – 1978.- №13. - P. 1-236.
3. Armani N. Defect-induced luminescence in high- resistivity high-purity undoped CdTe crystals / N. Armani, C. Ferrari // J. Phys.: Condens. Matter. -2002. - №14. - P. 13203–13209.
4. Krustokav J. Photoluminescence from deep acceptor-deep donor complexes in CdTe / J. Krustokav, H. Collanb // J. Luminesc. -1997. - №74. – P. 103-105.
5. Bassani F. Luminescence characterization of CdTe:In grown by molecular beam epitaxy/ F. Bassani, S. Tatarenko // Appl. Phys. Lett. - 1991. - V. 231, № 58 – P. 2651-2653.
6. Eisen Y. CdTe and CdZnTe materials for room temperature X-ray and gamma ray detectors/ Y. Eisen, A. Shor// J. Cryst. Growth.–1998.-№ 184 – P. 1302-1312.
7. CdTe and CdZnTe crystals for room temperature gamma-ray detectors / J. Franc, P. Haschl, E. Belas [et all] // Nucl. Instrum. Methods. – 1999. № A 434 – P. 146-151.
8. Nishizawa H. Development of multi-layered CdTe semiconductor detectors / H. Nishizawa, K. Ikegami, K. Takashima // Ionizing Radiat. J. -1996. - V.22, № 3 – P. 27-36.
9. Romeo A. Growth and characterization of high efficiency CdTe/CdS solar cells: diss. doctor of natural sciences / Alessandro Romeo.- Zurich, 2002. - 125 p.

---

10. High efficiency thin film CdTe and a-Si based solar cells. Annual Technical Report. National Renewable Energy Laboratory 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado 80401-3393, December, 1999.

11. Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells/ X. Wu // *Solar Energy*. – 2004. – V. 6, № 77. – P. 803-814.

12. Properties of Te-rich cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique/N. Abbas Shah; A. Ali, Z. Ali [et all]// *J. Cryst. Growth*.- 2005.- V. 284, № 3-4.- P. 477-485

13. Texture-tuned growth of CdTe thin films by closed-space sublimation technique/ F. Shang, J. Ji-kang, R. Wu [et all]// *Powder Diffr.*-2008. -V. 23, № 1. - P. 31-34.

14. Close-spaced sublimation growth of homo- and hetero-epitaxial CdTe thick films/Q. Jiang, B.J. Cantwell, J.T. Mullins [et all]// *J. Cryst. Growth*.- 2008.- V. 310, № 7-9.- P.1664-1668.

15. Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells/ J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein [et all]// *Thin Solid Films*.- 2007.- V. 515, № 15.- P.5814-5818.

16. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений  $A_2B_6$  / И.П.Калинкин, В.Б. Алесковский. - Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1978. -311 с.

17. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг; пер. с англ. С. Н. Захарова.- Москва: Наука, 1985.- 184 с.

18. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф.Крёгер; пер. с англ. В. П. Зломанова.- Москва: Мир, 1969.- 654 с.

19. Yujie L. Point defects in CdTe/ L. Yujie, M. Guoli, J. Wanqi // *J. Cryst.Growth*.- 2003.-V.256, №5. - P. 266-275.

20. Chen Q. Phase equilibria, defect chemistry and semiconducting properties of CdTe(s) - thermodynamic modeling/ Q. Chen, M. Hillert, B. Sundman [et all] // *J. Electr. Mater.*- 1998.- V.27, №8.- P. 961-971.



- 
21. Berding M.A. Native defects in CdTe/ M.A.Berding // Phys. Rev. B. – 1999.- V.60, №12.- P. 8943-8950.
  22. Berding M.A. Vacancy formation energies in II-VI semiconductor/ M.A. Berding, A. Sher, A.B. Chen// J.Vac. Sci. Technol. –1987.-V.A.5, №5.- P.3009-3013.
  23. Berding M.A. Defects in ZnTe, CdTe and HgTe: Total energy calculations/ M.A. Berding, M. Schilfgaard, A. Sher// J.Vac. Sci. Technol. – 1990.-V.A8, №2.- P.1103-1107.
  24. Berding M.A. First-principles calculation of native defect densities in  $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ / M.A. Berding, M. Schilfgaard, A. Sher //Phys. Rev.B. – 1994.- V.50, №3.-P. 1519-1534.
  25. Berding M.A. Annealing conditions for intrinsic CdTe/ M.A. Berding// Applied Phys. Let. –1999.-V.74, №4.- P. 552-554.
  26. Wei S.H. First-Principles study of doping limits of CdTe/ S.H. Wei, S.B. Zhang// Phys.Stat.Sol. –2002.-V.229, №1.- P. 305-310.
  27. Wei S.H. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductor: The case of CdTe/ S.H. Wei, S.B. Zhang// Phys. Rev.B. – 2002.- V.66.- P. 1-10.
  28. Verstraeten D. Les II-VI Fotoretractifis dans la bande 0,6-1,5 mkm pour l'enregistrement holographique dynamique: diss. docteur sciences physiques / David Verstraeten. – Bordeaux, 2002. – 164 p.
  29. Гринев Б.В. Рыжиков В.Д., Семиноженко В.П. Сцинтиляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Б. В. Гринев, В. Д. Рыжиков, В. П. Семиноженко.- К : Наукова думка, 2007.- 446 с.
  30. Turkevych I. High temperature properties of CdTe: ph.d. thesis/ Ivan Turkevych – Prague, 2004.- 188 p.
  31. Rudolph P. Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe / P. Rudolph // Progr. in cryst. growth and character. of mater. – 1994.- V. 29, № 4. - P. 275-381.

- 
32. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / С. А. Медведев. – Москва : Высшая школа, 1970.- 504 с.
33. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела/ Л. Жирифалько. – Москва : Мир, 1975. - 382 с.
34. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Писклинець У.М. Атомні дефекти та їх компенсація у чистому і легovanому телуриді кадмію/ Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець // ФХТТ. – 2003. - Т.4, №3.- С. 547-554.
35. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / Горелик С.С., Дашевский М.Я.. – Москва : Металлургия, 1988.- 574 с.
36. De Nobel D. Phase equilibria and semiconductors properties of cadmium telluride / D. De Nobel // Phil. Res. Repts.- 1959.-V. 14, № 3. - P. 430-492.
37. Whelan R.C., Shaw D. Evidence of a double ionized native donor in CdTe/ R. C. Whelan, D. Shaw // Phys. Stat. Sol. -1968.-V.29, № 1. - P.145-152.
38. Zanio K. Characterization of foreign atoms and native defects in single crystals of cadmium telluride by high-temperature conductivity measurements/ K. Zanio // Appl. Phys.Lett.-1969.-V.15, №8. - P.260-262.
39. Рудь Ю.В., Санин К.В. Электропроводность теллурида кадмия при высоких температурах/ Ю.В. Рудь, К.В. Санин //ФТП. - 1969. - Т.3, №8. - С.1089-1091.
40. Smith F.T. Electrically active point defects in CdTe/ F.T. Smith //J.Metall. Trans.-1971. - V.1, №3. -P.617-625.
41. Chern S.S. The defects structure of CdTe: Hall data/ S.S. Chern, H.R. Vydynath, F.A. Kroger // J. Solid State Chem. -1975. - V.14, №1. - P.33-40.
42. Chern S.S., Vydynath H.R. Kroger F.A. The defects structure of CdTe: Diffusion data/ S.S. Chern, H.R. Vydynath, F.A. Kroger// J. Solid State Chem.- 1975.-V.14, №1. -P.40-48.

- 
43. Fochuk P., Feichouk P., Panchuk O. Point defects in Te-rich CdTe/ P. Fochuk, P. Feichouk, O. Panchuk // J. Cryst. Growth.- 1996.-V.161, №1. -P. 144-147.
44. Fochuk P., Korovyanko O., Panchuk O. High-temperature point defect equilibrium in CdTe modeling/ P. Fochuk, O. Korovyanko, O. Panchuk // J. Cryst. Growth.- 1999.-V. 197, №3. -P. 603-606.
45. Defect chemistry in CdTe (In) crystals/ Fochuk P., Korovyanko O., Turkevyc I., O. Panchuk [et all] // J. Cryst. Growth.- 1999.-V. 207, №4. - P. 273-277.
46. Фочук П.М., Коров`янюк О.О., Панчук О.Е. Розрахунок констант впровадження легуючих елементів в CdTe / П.М. Фочук, О.О. Коров`янюк, О.Е. Панчук //ФХТТ. - 2001.-Т.2, №3. – С. 475-480.
47. Fochuk P., Panchuk O. CdTe native point defects under Cd saturation/ P. Fochuk, O. Panchuk// Phys. Stat. Sol. - 2003.-V.3, №4. - P. 825-828.
48. Predominant point defects in tellurium saturated CdTe/ P. Fochuk,O. Panchuk, O. Korovyanko [et all] // J. Cryst. Growth. - 2003. - V.3, №4. - P. 821-824.
49. Фочук П.М., Панчук О.Е., Щербак Л.П. Природа домінуючих точкових дефектів у кристаллах CdTe: область насичення Cd/ П.М. Фочук, О.Е. Панчук, Л.П. Щербак // ФХТТ. - 2004. - Т.5, №1.- С. 136-141.
50. Особливості дефектної структури та властивості монокристалів CdTe (In) різного стехіометричного складу/ О.О. Коровянюк, Ю.П. Гнатенко, П.М. Фочук [та ін.]// ФХТТ. -2005.- Т.6, №2. - С. 280-286.
51. Фочук П.М. Природа точкових дефектів легovanого кадмій телуриду: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д. хім. наук: 02.00.21 „Хімія твердого тіла” / П.М. Фочук. – Київ, 2006.- 36 с.
52. Медведев С. Собственные точечные дефекты в нелегированном CdTe/ С. Медведев, В. Мартынов, С. Кобелева //Кристаллография.- 1983.- Т.28, №2. -С. 556-561.

- 
53. Wienecke M. Native point defects in CdTe and its stability region/ M. Wienecke, H. Berger, M. Schenk // J.Mater.Sci.Eng.- 1993.-V.16.- P. 219-222.
54. Brebrick R. CdTe II: defect chemistry/ R. Brebrick, R. Fang // J.Phys.Chem.Solids.- 1996.-V.57, №4. - P.451-460.
55. Фреїк Д.М. Термодинамічний n-p-перехід у кристаллах телуриду кадмію/ Д. М. Фреїк, В. В. Прокопів, У. М. Писклинець [та ін.] // ФХТТ.- 2002.- Т.3, №1. - С. 58-61.
56. Фреїк Д.М. Подвійний термодинамічний n-p-перехід у кристалах телуриду кадмію, легованого хлором/ Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець [та ін.] //ФХТТ. - 2002- Т.3, №4.- С. 642-646.
57. Фреїк Д.М., Дмитрів А.М., Лісняк С.С., Писклинець У.М., Кристалоквазіхімія дефектів у телуриді кадмію із структурою сфалериту і вюрциту/ Д.М. Фреїк, А.М. Дмитрів, С.С. Лісняк [та ін.] // ФХТТ. -2003- Т.4, №2.- С. 317-322.
58. Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Писклинець У.М. Модель атомних дефектів і термодинамічний n-рперехід у легованих золотом кристалах телуриду кадмію CdTe (Cd): Au/ Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, У.М. Писклинець //ФХТТ. – 2003.-Т.4, №3.- С. 547-554.
59. Писклинець У.М. Іонізовані та електронейтральні дефекти у кристалах телуриду кадмію CdTe (Cd): Au/ У.М. Писклинець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003.-Т.4, №3.- С. 547-554.
60. Прокопів В.В. Модель атомних дефектів і термодинамічний n-p перехід у легованих золотом кристалах телуриду кадмію CdTe (Cd): Au/ В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок [та ін.]// ФХТТ. – 2003.-Т.4, №3.- С. 547-554.
61. Глазов В.М. Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур/ В.М. Глазов, Л.М. Павлова // Неорг. матер.-1994.- Т.30, №5. -С. 629-634.

- 
62. Медведев С.А. О природе точечных дефектов в нелегированном CdTe/ С.А. Медведев, С.Н. Максимовский, К.В. Киселева [и др.]// Неорг. матер.-1973.-Т.9, №3.-С.356-359.
63. Хариф Я.Л. Электронейтральные собственные точечные дефекты в халькогенидах кадмия/ Я.Л. Хариф, Н.И. Кудряшов, Т.А. Струнилина //Неорг. матер.- 1987.- Т.23, №7.- С. 1140-1143.
64. Писклинец У.М. Іонізовані та електронейтральні дефекти у кристалах CdTe/ У.М. Писклинец // ФХТТ. – 2005.-Т.6, №2.- С. 275-279.
65. Мартынов В.Н. О возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия/ В.Н. Мартынов, С. П. Кобелева // Кристаллография. - 1983. -Т. 28, №2.- С.394-397.
66. Максимовский С.Н. О доминирующих собственных точечных дефектах в CdTe/ С.Н. Максимовский, С.П. Кобелева // Неорг. матер. - 1986. - Т.22, №6.- С.923-925.
67. Матвеев О.А. Антиструктурные дефекты  $Te_{Cd}$  в кристаллах CdTe/ О.А. Матвеев, А.И. Терентьев// Письма в ЖТФ. - 1997. –Т.23, №4.- С. 30-34.
68. Матвеев О.А. Самокомпенсация в CdTe(Cl) в условиях фазового равновесия кристалл-пар кадмия (теллура)/О.А. Матвеев, А.И. Терентьев.// ФТП. - 1998. - Т.32, №2.- С. 159-163.
69. Miotto R. Oxygen absorption on CdTe (110)/ R. Miotto, F.D. Kiss, A.C. Ferraz // Surf. Sci.- 2003.- V.525, №1.- P.24-32.
70. Brebrick R.F. Equilibrium constants for quasi-chemical Defect reactions/ R.F. Brebrick// J. Electr. Mater.- 2004.-V.33, №11.- P. L24-26.
71. Galvanomagnetic properties of CdTe below and above the melting point/ J. Franc, P. Hoschl, R. Grill [et all]// J. Electr. Mat. –2001.-V.30, №6.- P. 595-602.
72. High temperature defect structure of Cd-and Te-rich CdTe/ R. Grill, J. Franc, P. Hoschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec [et all]// IEEE Trans. Nucl. Science.-2002.-V.49, №3.- P. 1270-1274.

---

73. Semi-insulating Te-saturated CdTe/ R. Grill, J. Franc, P. Hoschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec// IEEE Trans. Nucl.Science.-2002.-V.52, №5.- P. 1925-1931.

74. Yujie L. Point defects in  $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ / L. Yujie, M. Guoli, J. Wanqi// J. Cryst. Growth.- 2003.-V.257, №3. - P. 219-224.

75. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride/ R. Grill, A. Zappettini// Progr. in Cryst. Growth and Character. of Mater.- 2004.-V.48 - P. 209-244.

76. Pure and deep-level doped semiinsulating CdTe/ P. Hoschl, R. Grill, J. Franc, E. Belas [et all] // Proced. SPIE. –2001.-V.4507.- P. 273-281.

77. Preparation of semi-insulating CdTe by post growth annealing/ R. Grill, I. Turkevych, J. Franc, P. Hoschl [et all] // Proced. SPIE. –2002.-V.4784. - P. 84-92.

78. Semiinsulating CdTe/ R. Grill, J. Franc, P. Hoschl, E. Belas [et all] // Nucl. Instr. Methods Physics Research.-2002.-V.A487.- P. 40-46.

79. Semi-insulating CdTe with a minimum deep level doping/ R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Hoschl [et all] // Phys. Stat.Sol. - 2005.- V.2, №5.- P. 1489-1494.

80. Thermodynamic properties of defects in CdTe as derived by diffusion experiments/ F. Wagner, H. Wolf, J. Kronenberg, T. Wichert [et all] // Physica B.- 2007.-V.401-402. - P. 286-290.

81. Electrical properties of CdTe near the melting point/ E. Belas, R. Grill, J. Franc, L. Turjanska [et all] // Nucl. Instr. Methods Phys. Research. -2002.- V.A487.- P. 40-46.

82. Takebe T. DLTS studies of deep levels in semiconducting n–CdTe single crystals/ T. Takebe, T. Hirata, J. Saragje// J. Phys. Chem. Solids. – 1982. – V.43, №1.– P. 5–12.

---

83. Takebe T. Detailed characterization of deep centers in CdTe: Photoionization and thermal ionization properties/ T. Takebe, J. Saraie, H. Matsunami // J. Appl. Phys.– 1982.– V.53, №1.– P. 457–469.

84. Yokota K. Thermally stimulated currents in p-type CdTe annealed in various atmospheres/ K. Yokota, S. Katayama, T. Yoshikawa // Jap. J. Appl. Phys. – 1982.– V.21, №3.– P. 456–461.

85. Yoshikawa T. Electrical and crystalline properties of un-doped p-type CdTe annealed in vacuum/ T. Yoshikawa, K. Yokota, S. Tamura, S. Katayama // Technol. Repts. Kansai Univ. – 1981. – V.22. – P. 67–78.

86. Tomitori M. DLTS study of heat treatments on n-CdTe crystals/ M. Tomitori, M. Kurici, S. Hayakawa // Jap. J. Appl. Phys.– 1987.– V.26, №4.– P. 588–591.

87. Tomitori M. DLTS–study on the gradation of the trap concentration profiles in n-CdTe crystals/ M. Tomitori, S. Ishi, M. Kuriki, S. Hayakawa // Jap. J. Appl. Phys. – 1985. – V.24, №11. – P. 1488–1492.

88. Verity D. DLTS investigation of some II-VI compounds/ D. Verity, F.J. Bryant, C.G. Scott, D. Shaw // J. Cryst. Growth. - 1982.-V.59.-P.234-239.

89. Kremer R.E. Deep levels in CdTe/ R.E. Kremer, W.B. Leigh // J. Cryst. Growth. – 1988. – V.86, №1. – P.490–496.

90. Study of acceptor states in CdTe by donor–acceptor pair excitation luminescence/ G. Neu, Y. Marfaing, R. Legros, R. Triboulet [et all] // J. Luminescence. – 1980.– V.21. – P. 293–304.

91. Deep level characterization of undoped CdTe crystals/ E. Gombia, F. Bissoli, M. Zha, A. Zappettini [et all] // Phys.Stat.Sol. - 2003. -№3.-P. 881-884.

92. Савицкий А.В. Электрические свойства экстрагированного теллурида кадмия/ А.В. Савицкий, В.И. Ткачук, П.Н. Ткачук //ФТП.- 1992.- Т.26, №5. - С. 952-955.

93. Савицкий А.В. Равновесные характеристики и низкотемпературная фотолюминисценция монокристаллов CdTe-Pb/ А.В. Савицкий, О.А.

---

Парфенюк, М.И. Илашук, А.Й. Савчук, С.Н. Чупіра // ФТП.- 2004.-Т.38, №5.- С. 516-521.

94. Агринская Н.В. Особенности краевой фотолуминисценции кристаллов CdTe:Cl/ Н.В. Агринская, О.А. Матвеев, А.В. Никитин, В.А. Сладкова // ФТП.- 1987.-Т.21, №4.- С.676-679.

95. Боброва Е.А. Исследование глубоких электронных состояний в текстурированных поликристаллах р-CdTe стехиометрического состава методом DLTS/ Е.А. Боброва, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, А.Ф. Плотников //ФТП.- 2002.-Т.36, №12. - С.1426-1431.

96. Прокопів В.В. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуру методом термодинамічних потенціалів/ В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горішок, Є.В. Вержак //ФХТТ.- 2007.- Т.8, №2.- С.380-387.

97. Castaldini A. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe/ A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni// J. Appl. Phys. - V.83, №4. - P.2121-2126.

98. Tellurium antisites in CdZnTe/ M. Chu, S. Terterian, D. Ting, C.C. Wang [et all] // Appl. Phys. Let. - 2001.-V.79, №17.-P. 2728-2730.

99. Kobayashi A. Chemical trends for defect energy levels in HgCdTe/ A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow// Phys. Rev. B. - 1982. -V.25, №10.-P.6367-6379.

100. Optical investigation of defects in CdZnTe/ W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik [et all]// Phys. Rev. B.-1995.-V.51, №16.- P.10619-10630.

101. Lany S., Ostheimer V., Wolf H., Wichert T. Vacancies in CdTe: experiment and theory/ S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, T. Wichert// Physica B.- 2001.-V.308-310.- P.958-962.

102. Meyer B. K. F center in CdTe/ B. K. Meyer, P. Omling, E. Weigel, G. Muller-Vogt// Phys. Rev. B. – 1992. - B 46.- P. 1-10.



---

103. Meyer B.K. Native defect identification in II-VI materials/ B.K. Meyer, W. Stadler // *J.Cryst.Growth.*-1996.-V.161, №4 - P.119-127.

104. Identification of the cadmium vacancy in CdTe by electron paramagnetic resonance/ P. Emanuelsson, P. Omling, B.K. Meyer, M. Wienecke [et all]// *Phys. Rev. B.* -1993.-V. B47.- P. 15578 – 15580.

105. A combined EPR and modulated photocurrent study of native defects in Bridgman grown vanadium doped cadmium telluride the case of the tellurium antisite/ D. Verstraeten, C. Longeaud, A.B. Mahmoud, H.J. Bardeleben [et all] // *Semicond.Sci.Technol.* - 2003. -V.18. - P.919-926.

106. The effect of impurity and intrinsic defects on the energy structure and dynamic of electronic processes in semiinsulating CdTe:V and Cd<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub>Te:V crystals/ Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, Yu.P. Piryatinski, I.O. Faryna [et all] // *Functional Materials.*- 2008.-V.15, №1.- P. 23-29.

107. Time-resolved photoelectric spectroscopy of photorefractive CdTe:V crystals/ Yu.P. Gnatenko, Yu.P. Piryatinski, P.M. Bukivskij, D.D. Kolendrycky [et all] // *J. Phys.: Condens. Mat.* - 2006.- V.18, № 42. - P.9603-9613.

108. Babentsov V. Defect engineering in CdTe, based on the total energies of elementary defects/ V. Babentsov, V. Corregidor, K. Benz, M. Fiederle [et all] // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* - 2001. – V. A 458. - P. 85-89.

109. Mathew X. Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe/ X. Mathew // *Solar Energy Material. Solar Cells.* - 2003. - V.76. - P.225-242.

110. Ciurea M.L. Traps in polycrystalline CdTe thin films / M.L. Ciurea , T. Botila // *Phys. Stat. Sol (a).* – 1980.– V.61, №2.– P. 487–491.

111. So S.M. Defect levels in electro deposited n-type CdTe thin films/ S.M. So , W. Hwang, P.V. Meyers, C.H. Liu // *J. Appl. Phys.* – 1987.– V.61, №6. – P. 2234–2243.

---

112. Sitter H. Investigation of deep level in epitaxially grown CdS and CdTe layers/ H. Sitter, D. As, J. Humenberger, A. Lopez-Otero // J. Cryst. Growth. – 1982.– V.59, № 1–2. – P. 229–233.

113. On S.S. Hole traps in *p*-type electrochemically deposited CdTe thin film/ S.S. On, A. Bindal, O.M. Stafsudd [et all] // J. Appl. Phys.– 1984.– V.55, №4.– P. 1020–1022.

114. Verity D. DLTS investigation of some II–VI compounds/ D. Verity, F.J. Bryant, C.G. Scott, D. Shaw // J. Cryst. Growth.– 1982.– V.59, № 1–2.– P. 234–239.

115. Petty M.C. Electrical properties of CdTe:Cl/ M.C. Petty, I.M. Dharmadasa, G.G. Roberts // J. Phys D:Appl. Phys.– 1980.– V.13, №10.– P. 1899–1909.

116. Zoul A. Space-charge-limited currents in high resistivity CdTe crystals/ A. Zoul, E. Klier // Czechosl. J Phys (GSSR). – 1977.– V.27, №7.– P. 789–796.

117. Characterization of CdTe with photoelectronic techniques/ A.M. Manchini, C. Manfredotti, S. De Blasi, G. Miccoci [et all] // Rev. de Phys Appl.– 1977.– V.12, №2.– P. 255–261.

118. Карпенко В.П. Глубокие примесные уровни в кристаллах теллурида кадмия/ В.П.Карпенко, П.Г. Катеринов, О.А. Матвеев // ФТП.– 1970.– Т.4, №9.– С. 1740–1744.

119. Collins R.T. Electronic properties of deep level in *p*-type CdTe/ R.T. Collins , T.C. Gill // J. Vac. Sci. Technol.– 1983.– V. A1, №3.– P. 1633–1636.

120. Изоэлектронные примеси замещения Se и Ti в CdTe/ П.И. Бабий, В.В. Слынько, Ю.П. Гнатенко, П.Н. Букиевский [и др.] // ФТП –1990.– Т.24, № .– С. 1444–1448.

121. Canali C. Transient and steady state space-charge-limited current in CdTe/ C. Canali, M.A. Nicolet, J.W. Mayer // Solid State Electron.–1975.– V.18.– P. 871–874.

---

122. Gould R.D. Space-charge-limited conductivity and mobility measurements in cadmium telluride thin films/ R.D. Gould, B.B. Ismail // *Int. J. Electron.*– 1990.– V.69, №1. – P. 19–24.

123. On S.S. Space-charge-limited current measurement of traps in p-type electrochemically deposited CdTe thin films/ S.S.On, O.M. Stafsudd, B.M. Basol // *Thin Solid Films.*– 1984.– V.112, №4.– P. 301–308.

124. Partain L.D. Space-charge-limited current in  $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$  solar cells/ L.D. Partain, G.A. Armantrout, J. Leong // *J. Electron Mater.*– 1980.– V.9, №3.– P. 467–484.

125. Basol B.M. Observation of electron traps in electrochemical deposited CdTe films/ B.M. Basol, O.M. Stafsudd // *Solid State Electron.*– 1981.– V.24, №2.– P. 121–125.

126. Lhermitte C. Contribution to the study of impurity levels in CdTe films: a materials for  $\gamma$ -ray detectors and solar cells/ C. Lhermitte, C. Vantier // *Thin Solid Films.*–1979. – V.58. – P. 83–88.

127. Зюганов А.И. Инжекционно-контактные явления в полупроводниках / А.И. Зюганов, С.В. Свечников.- К.: Наукова думка, 1981. – 256 с.

128. Медведев С.А. Выращивание кристаллов CdTe из растворов - расплавов и исследование их свойств/ С.А. Медведев, Ю.В. Клевков // *Неорганические материалы.* - 1972.-№7, Т.8. - С.1210-1213.

129. Медведев С.А. Исследование температурной зависимости парциальных давлений компонентов над теллуридом кадмия/ С.А. Медведев, В.Н. Мартынов// *Электронная техника: Материалы.*-1980.-№8.-С.53-58.

130. Brebrick R. F. Partial pressures and Gibbs free energy of formation for congruently subliming CdTe (c)/ R. F.Brebrick , A. J. Strauss// *J. Phys. Chem. Solids.*-1964.-V.25. - P.1441-1445.

131. Lopez-Otero A. Hot - wall epitaxy/ A. Lopez-Otero//*Thin Solid Films.*- 1977.- V.49.- P.3-57.

---

132. Miotkowski I. The growth of epitaxial CdMnTe films by hot-wall evaporation/ I. Miotkowski, S. Miotkowska// Thin Solid Films.-1987.-V.150.-P.337-345.

133. Бубнов Ю. З. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме/ Ю. З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос. - Ленинград, 1975. – 183 с.

134. Фреик Д.М. Физика и технология полупроводниковых пленок /Д.М. Фреик, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. - Львов: Выща школа, 1988.- 152 с.

135. Лоп'янко М.А. Оптимізація параметрів газодинамічного потоку пари для CdS, CdSe, CdTe/ М.А. Лоп'янко, Р.І. Никируй// ФХТТ.- 2007.-Т.8, №1.-С.75-80.

136. Лоп'янко М.А. Параметры газодинамического потока пари кадмий телуриду/ М.А. Лоп'янко, Р.І. Никируй, І.В. Калитчук// ФХТТ.-2006.-Т.7, №2.-С. 235-240.

137. Бойко Б.Т. О применимости газодинамического описания массопереноса при конденсации в квазизамкнутом объеме/ Б.Т. Бойко , С.В. Марунько , П.А. Панчева , В.А. Полоцкий// Изв. ВУЗов. Физика.- 1984.- №1.- С.108-110.

138. Griesche J. Thermodynamic Model of the Gas Transport in a HWE System/ J. Griesche, D. Schikora// Phys. Stat. Sol. – 1988.- V.105.- P. 189-195.

139. Il'chuk G. A model of quasi-equilibrium mass transfer of cadmium telluride sublimated in closed volume/ G. Il'chuk //Semicond. Sci. Technol.- 2000.- V.15.- P. 1141-1143.

140. Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. – Москва: Высшая школа, 1978.- 311 с.

141. Romeo N. Monte Carlo computer simulation of the deposition of CdTe thin films by close-spaced sublimation/N. Romeo, R.Tedeschi, L. Ferrari //Mater. Chem. and Phys. -2000.- V. 66. – P. 259–265.

---

142. Neureiter H. Simultaneous layer-by-layer and step-flow sublimation on the CdTe (001) surface derived from a diffraction analysis/ H. Neureiter, S. Schinzer // Phys. Rev.B. - 2000.-V.61, № 8. - P. 5408-5415.

143. Volkman T. Kinetic model of II-VI(001) semiconductor surfaces: Growth rates in atomic layer epitaxy/ T. Volkman, M. Ahr, M. Biehl //Phys. Rev. B.- 2004.- V.69, №16.- P. 165303-165312.

144. Oh J. Epitaxial growth simulations of CdTe(1 1 1)B on Si(0 0 1)/ J. Oh, C. H. Grein // J. Cryst. Growth. -1998. - V.193, №1-2. - P. 241-251.

145. Pyziak L. Monte-Carlo simulation of CdTe layers growth on CdTe (111) and Si (111) substrates/ L. Pyziak, I. Stefaniuk, I. Virt, M. Kuzma // Appl. Surf. Sci.- 2004.- V. 226.- P. 114-119.

146. Михайлов В.И. Масс-спектрометрическое исследование кинетики молекулярно-лучевой эпитаксии CdTe/ В.И Михайлов, Михайлов В.И, Л. Е. Поляк, В. М. Каневский //Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. - 2007. -№ 11.- С. 48-54

147. Ferreira S. O., Volmer-Weber growth of CdTe on silicon: a one-dimension Monte-Carlo model /S. O. Ferreira, S. C. Ferreira // Braz. J. of Phys. – 2006.- V. 36, № 2A. P- 294-297.

148. 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.

149. ISO Recommendations on Roughness Measurements. (ISO/R 468), 1878, 1880, TC 57.

150. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения/ Ф. Вейнберг.– Москва: Мир, 1973.– 427 с.

151. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.

- 
152. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство/ Л.И. Миркин. – Москва: Наука, 1976.– 326 с.
153. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия/ Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев.- Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
154. Warren В.Е. X-ray Diffraction / В.Е. Warren. - New York: Dover, 1990. –253 p.
155. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум/ Л.С.Палатник. – К.: Вища школа, 1983. -264 с.
156. 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. - С. 903-906.
157. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок/ Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич.- Москва: Наука, 1972. - 319 с.
158. Mahalingam T. Microstructural characterization of electrosynthesized ZnTe thin films/ T. Mahalingam, V.S. John, G. Ravi, P.J. Sebastian// Cryst Res.Technol.-2002.-V.37, №4. - P.329-339.
159. Милнс А. Гетеропереходы и переходы металл – полупроводник / А. Милнс, Д. Фойхт. – Москва: Мир, 1975.– 432 с.
160. Воробьев Ю.В. Методы исследования полупроводников / Воробьев Ю.В., Добровольский В.И., Стриха В.И. – К.: Вища школа, 1988.–232 с.
161. Зюганов А.Н. Обобщенная методика определения объемных и контактных параметров полупроводника по вольт–амперной характеристике/ Зюганов А.Н., Смертенко П.С., Шульга Е.П. // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. – 1979.– №29.– С. 48–54.

---

162. Зюганов А.Н. Вольт–амперные характеристики монополярных полупроводников для различных высокополевых механизмов электропроводности/ А.Н. Зюганов, С.В. Свечников, М.М. Чумачкова, В.Н. Шапарь // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. –1986 .– Т. 9 .– С. 3 –10.

163. Electrophysical characteristics of LEDs based on GaN epitaxial films / P. Ph. Olecseenko, G.A. Sukach, P.S. Smertenko, S.I.Vlaskina [et all] // Фізика напівпровідників, квантова електроніка та оптелектроніка.–1998.– Т. 1, № 1.– С. 112–115.

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

165. Као К. Перенос электронов в твердых телах: Т. 2/ К. Као, В. Хуанг; пер. с англ. / М.: Мир, 1984.– 352 с.

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

167. Nespurec S. A differential method of analysis of steady–state–space–limited current–voltage characteristics/ S. Nespurec, J. Sworacowsky // Phys. Stat Sol(a). – 1977.– V. 41, №2.– P. 619–627.

168. Nespurec S. A different method of analysis of steady–state space–charge–limited currents/ S. Nespurec, J. Sworakowsky // Phys. Stat. Sol(a).– 1978.– V. 49.– P. k149–k152.

169. Kosyak V.V. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films/ V.V. Kosyak, M.M. Kolesnik, A.S. Opanasyuk//J. Mater. Sci.: Mater. in Electr.- 2008.- V.19.- P. S375-S381.

170. Structure and electrophysical properties of CdTe and ZnTe thin films: матеріали міжнар. конф. 22 Nordic semiconductor meeting – NSM-22, (Stockholm, Sweden 2-06.06.2007)/ V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, S.M. Danilchenko , M.M. Kolesnik . – Stockholm – 2007.- 123 p.

---

171. Morphological and structural characteristics of  $A_2B_6$  thin films (ZnS, CdTe, ZnTe): матеріали міжнар. конф. Functional materials and nanotechnologies – FM&NT-2008 (Riga, Latvia 01-04.04.2008)/ V.V. Kosyak, D.I. Kurbatov, M.M. Kolesnik, A.S. Opanasyuk. – Riga – 2008.- 134 p.

172. Panchekha P.A. Structure and technology problems of  $A_2B_6$  semiconductor film/ P.A. Panchekha // Functional Materials. - 2000.-V.7, №2. - P. 1-5.

173. Панчеха П.А. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия, конденсированных из ионно-молекулярного потока/ П.А. Панчеха, О.Г. Алавердова, В.И. Гнидаш// УФЖ. - 2000.-Т.45, №1.- С. 75-80.

174. Huber W. Grain boundary phenomena in n-type CdTe films grown by hot wall vacuum evaporation/ W. Huber, A.L. Fahrenbruch, C. Fortmann, R.H. Bube // J.Appl.Phys.-1983.-V.54, №7.- P. 4038-4043.

175. Influence of substrate materials on the properties of CdTe thin films grown by hot-wall epitaxy/ Y. Bilevych, A. Soshnikov, L. Darchuk, M. Apatskaya [et all] // J.Crystal Growth.- 2005.- V.275.- P.e1177-e1181.

176. Lalitha S. Characterization of CdTe thin film-dependence of structural and optical properties on temperature and thickness/ S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu [et all] // Sol. Energy Mat. Solar Cells.-2004.-V.82.- P.187-199.

177. Rusu M. Influence of deposition conditions on the structural characteristics of sublimated CdTe thin films/ M. Rusu, I.I. Nicolaescu, G.G. Rusu // Appl.Phys.A. - 2000. - V.70. - P. 565-571.

178. Опанасюк А.С. Получение и исследование базовых слоев теллурида кадмия для пленочных фотоэлектрических преобразователей: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07/ Опанасюк Анатолий Сергеевич,- Х., 1986.- 270 с.

179. 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 all] // Appl. Phys. Let. -2000. – V. 10, № 77. - P. 1461-1463.



---

180. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films. 12th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors - DRIP-XII (Berlin, Germany, 09-13.09.2007)/ V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, M.M. Kolesnik. – Berlin, 2007.- 184 p.

181. Handbook of modern ion beam materials analysis / [Tesma J.R., Nastasi M., Barbow J.C. et al.]- Pittsburgh: Materials Research Society, -1995.- 508 p.

182. Bubert H. Surface and thin films analysis / H. Bubert, H. Jenett. – Darmstadt: Wiley-Verlag. -2002. -352 p.

183. Косяк В.В. Квазіхімічний опис дефектів у телуриді кадмію/ В.В. Косяк, А.С. Опанасюк, Н.М. Опанасюк, І.Ю. Проценко// Вісник Сум ДУ. Серія Фізика, математика, механіка. - 2004. -Т. 69, №10. - С.5-15.

184. Ансамбль точкових дефектів у монокристалах CdTe у випадку повної рівноваги та закалювання: матеріали міжнар. конф. Фізика і технології тонких плівок – МКФТТП-Х (Івано-Франківськ, Україна 16-21.05.2005) / В.В. Косяк, А.С. Опанасюк. – Івано-Франківськ - 2008.- 226 с.

185. Косяк В.В. Ансамбль точкових дефектів у монокристалах CdTe у випадку повної рівноваги та закалювання/ В.В. Косяк, А.С. Опанасюк// Фізика і хімія твердого тіла.- 2005.- Т.6.- №3.-С. 99-109.

186. Quasichemical description of the point defects ensemble in single crystals and CdTe films in case of full equilibrium and conditioning: матеріали міжнар. конф. Кристалічні матеріали - ICCM-2005 (Харків, Україна 30.05-02.06.2005)/ V.V.Kosyak, A.S. Opanasyuk. – Харків- 2005.-225 с.

187. Kosyak V.V. Point defects ensemble in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching/ V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, I. Yu. Protsenko// Functional materials. - 2005.- V.12, №4.- P. 797-806.

188. Saraie J. Effect of component element during LPE on electrical properties of CdTe/ J. Saraie, M. Kitagava// J. Solid State Chem.- 1979 .- V.126, № 12.- P. 2225 - 2231.

---

189. Calculation of point defects ensemble in CdTe films considering transport phenomenon in gas phase: матеріали міжнар. конф. 6-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation – LUMDETR-2006 (Lviv, Ukraine, 19 – 23.06.2006)/ V.V.Kosyak, A.S.Opanasyuk, M.M. Kolesnik. – Lviv, 2006. - 253 p.

190. Kosyak V.V. Calculation of point defects ensemble in CdTe films considering transport phenomenon in gas phase/ V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, I.Yu. Protsenko// Radiation Measurements. – 2007. – V. 42, №4. - P.855-858.

191. Розрахунок положення рівня Фермі та структури точкових дефектів в монокристалах та плівках CdTe: матеріали міжнар. конф. молодих вчених з фізики напівпровідників Лашкарьовські читання-2007 (Київ, Україна, 25-26.04.2007)/ В.В. Косяк, А.С. Опанасюк. – Київ - 2007. - 88 с.

192. Kosyak V.V. Calculation of Fermi level location and point defect ensemble in CdTe single crystal and thin films/ V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2007. – V. 10, №3. - P. 95-102.

193. Calculation of point defect structure Fermi level location in CdTe and ZnTe thin films considering transport phenomenon in gas phase: матеріали міжнар. конф. Semiconductor Materials and Optics SMMO-2007(Warsaw, Poland, 18-21.10.2007)/V.V.Kosyak, A.S.Opanasyuk, M.M. Kolesnik. – Warsaw, 2006. - 37 с.

194. Явища перенесення та осадження при одержанні плівок CdTe методами квазізамкненого об'єму та “гарячої стінки: матеріали міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2006 (Львів, Україна, 15.-17.05.2006)/ В. В. Косяк, М. М. Колесник. – Львів- 2006. – 253 с.

195. Берд Р. Явления переноса / Р. Берд , В. Стьюарт - Москва: Химия, 1974.- 687 с.