

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Іващенко Максим Миколайович

УДК 538.975 (043.3)

**СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЛІВОК CdSe ТА ZnSe І ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми
2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор
Опанасюк Анатолій Сергійович,
Сумський державний університет,
завідувач кафедри електроніки і комп'ютерної
техніки.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший
науковий співробітник
Сіпатов Олександр Юрійович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
в. о. завідувача кафедри технічної кріофізики;

доктор фізико-математичних наук, професор
Сліпченко Микола Іванович,
Харківський національний університет
радіоелектроніки,
проректор із наукової роботи.

Захист відбудеться «__»_____ 2014 р. о 13-00 годині на засіданні
спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті
за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного
університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий «__»_____ 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

І. В. Чешко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Швидкий розвиток мікроелектроніки нерозривно пов'язаний із розробкою, освоєнням і використанням нових напівпровідникових матеріалів. У зв'язку із цим останніми роками значно зріс інтерес науковців до вивчення плівок сполук групи A_2B_6 – CdSe та ZnSe. Це пов'язано з тим, що дані матеріали можуть бути використані в широкому спектрі приладів мікро-, акусто- та оптоелектроніки. Наприклад, селенід кадмію ($E_g = 1,70$ eВ) має перспективу застосування як поглинальний шар першого елемента тандемних фотоперетворювачів сонячної енергії, хімічних комірок, фото- та газових детекторів, електролюмінесцентних приладів та ін. У той самий час, полікристалічні плівки селеніду цинку завдяки широкій забороненій зоні (ЗЗ) ($E_g = 2,67$ eВ) можуть бути використані як віконні шари одноперехідних і тандемних сонячних елементів (СЕ) високої ефективності. Особливу увагу останнім часом шари CdSe також привертають як одна зі складових гетеропереходу (ГП) p -ZnTe/ n -CdSe, межа поділу якого близька до ідеальної. Такі ГП, зокрема, можуть бути використані в інтегральних детекторах іонізуючого випромінювання.

Важливим фактором, що визначає ефективність роботи фотоактивних приладів мікроелектроніки (СЕ, фотодетекторів, детекторів жорсткого випромінювання тощо), є процеси рекомбінації носіїв заряду на дефектах кристалічної ґратки матеріалів. У зв'язку з цим до структури полікристалічних плівок селенідів, придатних для приладового використання, ставляться жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну стовпчасту структуру з низьким рівнем мікро- та макродеформацій, дефектів пакування (ДП), двійників, дислокацій, добре контрольованою стехіометрією. Однак значна кількість праць свідчить про те, що для конденсатів цих сполук є характерними одночасна наявність декількох поліморфних модифікацій матеріалу (сфалерит та вюрцит), шаруватість кристалічних зерен, висока концентрація двійників та ДП, високий рівень мікро- та макронапружень, схильність до формування аномальних аксіальних структур та ін.

Для отримання плівок сполук A_2B_6 на сьогодні широко використовуються методи термічного випаровування у вакуумі, серед яких на особливу увагу заслуговує метод конденсації у квазізамкненому об'ємі (КЗО). Цей метод дозволяє отримувати структурно досконалі конденсати та багатошарові структури на їх основі з добре контрольованою стехіометрією в умовах, максимально наближених до термодинамічно рівноважних. Однак на жаль, метод не набув широкого використання для отримання плівок селенідів кадмію та цинку.

Таким чином, проблеми, пов'язані з розробленням фізичних основ керування структурно-чутливими властивостями вакуумних конденсатів CdSe та ZnSe, оптимізацією їх структурних, оптичних та електрофізичних властивостей, отриманням ГП на основі цих сполук та вивченням процесів зарядоперенесення у багатошарових структурах із метою використання у приладах мікроелектроніки та геліоенергетики, оптимізацією конструкції СЕ, є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами темами. Робота виконана у рамках держбюджетних тем № 0107U00192 (2007–2009 рр.) «Дослідження електрофізичних, оптичних, структурних характеристик тонких плівок і багатошарових структур на основі сполук A_2B_6 та їх твердих розчинів», № 0110U001151 (2010–2012 рр.) «Отримання та дослідження плівок телуриду кадмію і твердих розчинів на його основі для СЕ та детекторів випромінювання» та у рамках теми «Дослідження структурних, оптичних, електрофізичних характеристик нових буферних шарів тонкоплівкових СЕ на основі телуриду кадмію» у держбюджетній темі № 0109U001387 (2009–2011 рр.) Міністерства освіти і науки України, спільного проекту науково-технічного співробітництва «Використання нових матеріалів буферних та поглинальних шарів для дешевих плівкових полікристалічних СЕ на основі ГП» (2011–2013 рр.) між Сумським державним університетом та університетом Соганг (Сеул, Південна Корея). Дисертант брав участь у дослідженнях та підготовці проміжних звітів.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні загальних закономірностей впливу на електрофізичні та оптичні властивості плівок CdSe та ZnSe, отриманих методом КЗО, їх структурно-фазовий стан; дослідженні процесів струмоперенесення у гетеросистемах ZnTe/CdSe на основі структурно досконалих шарів халькогенідів; проведенні моделювання основних характеристик СЕ на базі ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ та $n\text{-ZnSe}/n\text{-CdSe}$ для оптимізації їх конструкції.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі наукові завдання:

- провести комплексне дослідження структурних і субструктурних характеристик, фазового складу полікристалічних плівок CdSe та ZnSe залежно від фізико-технологічних умов отримання конденсатів;

- установити вплив особливостей структурно-фазового стану плівок на їх електрофізичні та оптичні властивості;

- визначити фізико-технологічні умови (температуру підкладки T_s та випарника T_e) нанесення структурно досконалих плівок селеніду кадмію та цинку з контрольованими властивостями, придатних для приладового використання;

- провести комплексне дослідження структурних і субструктурних характеристик шарів сполук у гетероструктурі ZnTe/CdSe;

- вивчити механізми струмопроходження через ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$, придатний для створення тандемних СЕ, шари якого отримані за різних фізико-технологічних умов конденсації;

- визначити оптичні втрати на відбиття та поглинання світла в допоміжних та віконних шарах фотоперетворювачів на основі ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ з метою оптимізації їх конструкції;

- провести моделювання фізичних процесів у плівкових СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe, ZnSe/CdSe та розрахувати їх основні характеристики (темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ), спектральні залежності

квантового виходу) залежно від товщини поглинального та віконного шарів, температури експлуатації.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси і явища, пов'язані з реальною структурою плівок селенідів кадмію і цинку та ГП на їх основі з метою створення фотоактивних приладів мікроелектроніки та геліоенергетики з покращеними характеристиками.

Предмет досліджень – структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості вакуумних конденсатів CdSe та ZnSe і гетеросистем ZnTe/CdSe, ZnSe/CdSe, придатних для приладового використання та отриманих за різних фізико–технологічних умов.

Відповідно до поставлених завдань використовувалися такі **методи нанесення та дослідження** зразків: конденсація плівок у КЗО, растрова мікроскопія, фрактографія, рентгеноструктурний аналіз, спектрометрія, фотолюмінесцентні дослідження, дослідження раманівського розсіювання, вимірювання темнових ВАХ та залежностей провідність–температура, моделювання темнових та світлових ВАХ СЕ на основі ГП із використанням програми SCAPS-1D, моделювання процесів відбиття та проходження світла через багатшарові структури.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. На основі комплексного дослідження морфології поверхні, структурних (фазовий склад, розмір зерна, якість текстури, параметри кристалічної ґратки) та субструктурних (рівень мікрODEформацій, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), густина дислокацій на межах та в об'ємі субзерен) характеристик плівок CdSe та ZnSe встановлена їх залежність від фізико–технологічних умов отримання у КЗО.

2. Уперше були визначені сталі ґратки (a , c) вюрцитної фази CdSe методами Бредлі–Джея та Нельсона–Рілі з використанням ітераційної процедури для підвищення точності, що дозволило встановити вплив температури підкладки на значення a , c та їх відношення c/a . Встановлено, що це відношення складно змінюється залежно від температури конденсації плівок в інтервалі від 1,631 до 1,621, що обумовлено зміною стехіометрії матеріалу.

3. Уперше отримані спектри раманівського розсіювання від полікристалічних плівок ZnSe, нанесених при різній температурі підкладки методом КЗО. Піки, виявлені на спектрах високотемпературних конденсатів, були інтерпретовані як TO– і LO–моди та їх фононні повторення, наявність фононних повторень LO–мод високого порядку підтверджує висновок структурних досліджень про високу якість таких плівок. На основі дослідження оптичних, люмінесцентних та електричних властивостей плівок селеніду кадмію і цинку виявлено їх зв'язок зі структурними особливостями конденсатів.

4. З'ясовані оптимальні фізико–технологічні умови конденсації напівпровідникових шарів з якісною структурою та за цих умов отримані ГП p –ZnTe/ n –CdSe. Встановлено, що при підвищенні температури підкладки до 673 K відбувається процес гетероепітаксiального нарощення шару ZnTe на підшарі CdSe у межах полікристалічних зерен, що покращує характеристики

гетероструктур. Визначені основні параметри механізмів струмоперенесення через ГП, в області напруги зміщення $U < 0,5$ В у структурах реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм, а вище цієї напруги – тунельно-рекомбінаційний. Коефіцієнт ідеальності ВАХ досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 2,15$ – $2,48$, при цьому найнижчого значення цей коефіцієнт набуває в системах, отриманих при $T_s = 673$ К.

5. Уперше з використанням числового моделювання процесів відбиття та поглинання світла, темнових та світлових ВАХ, квантового виходу СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe і ZnSe/CdSe визначені їх експлуатаційні параметри залежно від товщини поглинальних і віконних шарів, температури експлуатації. Встановлено, що втрати, зумовлені поглинанням та відбиттям світла на всіх межах поділу допоміжних і віконних шарів СЕ зі структурою скло/ p -CuO/ p -ZnTe/ n -CdSe в основному становлять 12–17 %, а максимальна ефективність СЕ на основі ГП p -ZnTe/ n -CdSe з оптимальною конструкцією може становити $\eta = 17,36$ %.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані в дисертаційній роботі результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Нова інформація про кристалічну структуру та субструктуру, морфологію поверхні плівок CdSe та ZnSe, їх оптичні та електрофізичні характеристики, залежно від фізико-технологічних режимів конденсації сприяє подальшому розвитку основ матеріалознавства бінарних сполук групи A_2B_6 та може бути використана в подальшому для виготовлення високоефективних приладів мікро-, опто-, акустоелектроніки та геліоенергетики.

Отримані ГП ZnSe/CdSe можуть бути використані як перший елемент тандемних фотоперетворювачів сонячної енергії, фотодетекторів, детекторів жорсткого випромінювання, а одношарові плівки CdSe, ZnSe з оптимізованими параметрами – як базові шари різноманітних приладів мікро- та оптоелектроніки.

Розрахунок оптичних втрат світла, моделювання основних характеристик СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe залежно від їх параметрів можуть використовуватися при оптимізації конструкції одноперехідних і тандемних фотоперетворювачів сонячної енергії.

Особистий внесок дисертанта полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел за темою дисертації. Постановка мети та завдань дослідження, вибір експериментальних і теоретичних методик, обговорення отриманих результатів проводилися разом із науковим керівником Опанасюком А. С. Автор особисто одержував полікристалічні плівки селенідів кадмію та цинку, проводив їх структурні, оптичні та електрофізичні дослідження, виготовляв ГП на їх основі, здійснював обробку отриманих результатів. Дисертант проводив моделювання основних електричних характеристик СЕ на основі ГП, визначав оптичні втрати в гетеросистемах та оптимальні конструкційні параметри фотоперетворювачів. Дослідження структурних характеристик плівок рентгенівським методом проводилося разом зі старшим науковим співробітником ІПФ НАН України Данильченком С. М. Люмінесцентні дослідження

проводилися за допомогою та при консультації співробітника ІФ НАН України професора Гнатенка Ю. П. Дослідження спектрів раманівського розсіювання проводилися за допомогою професора університету Соганг (Сеул, Південна Корея) Чена Х. та співробітниці цього ж університету Нам Д. Особисто автором підготовлені статті [2, 5] та тези доповідей [11–12, 15, 17–18, 21]. Статті [1, 3–4, 6–8] та тези [9–10, 13–14, 16, 19–20] написані у співавторстві.

Основна частина результатів представлялася на наукових конференціях та семінарах автором особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях і семінарах: XII Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, МКФТТПН (Івано-Франківськ, 2009 р.); Міжнародній конференції «Crystal Materials – 2010» (Харків, 2010 р.); Конференції молодих вчених із фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2010» (Київ, 2010 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», СЕМСТ (Одеса, 2010, 2012 рр.); the 7th International Conference of Advanced Materials, ROCAM – 2012 (Брашов, Румунія, 2012 р.); 22-й Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» КрыМиКо – 2012 (Севастополь, 2012 р.); 2nd International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties – 2012” NAP – 2012 (Алушта, 2012 р.); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЄВРИКА» (Львів, 2009, 2010 рр.); науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, 2011, 2012 рр.); науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів та студентів факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, 2009, 2010 рр.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 21 публікації, серед яких 7 статей у виданнях, що входять до переліку фахових видань України та 1 стаття в матеріалах міжнародної конференції.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та переліку літературних посилань. Дисертація викладена на 163 сторінках, містить 51 рисунок та 21 таблицю. Список використаних джерел складається із 199 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми роботи, сформульовані мета і завдання дослідження, визначені її об'єкт та предмет, розкриті наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, визначений особистий внесок здобувача, наведені відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У **першому розділі** «Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe та ZnSe та ГП на їх основі» наведено основні фізичні властивості цих сполук та розглянуто галузі їх приладового використання. Беручи до уваги, що на цей час більшість приладів сучасної мікроелектроніки сконструйовано на основі масивних монокристалів, останніми роками завдяки можливості

створення нових пристроїв електроніки та геліоенергетики велику увагу дослідників привертають монокристалічні та полікристалічні плівки сполук A_2B_6 . У зв'язку з цим було розглянуто методи отримання тонких шарів бінарних сполук. Показано, що серед різних методів нанесення плівок завдяки можливості отримання шарів напівпровідникової чистоти виділяються методи вакуумної конденсації. Більш докладно розглянуто метод термічного випаровування напівпровідників у КЗО, оскільки він дає змогу отримати стехіо-метричні плівки багатокомпонентних сполук високої якості при контро-льованому фізико-технологічному процесі. Відзначається, що метод конденсації у КЗО дозволяє проводити випаровування в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних, при інтенсивному обміні речовиною між газовою фазою та плівкою, що сприяє підвищенню якості її структури.

У подальшому наводяться дані про структурні, електричні та оптичні характеристики полікристалічних плівок селеніду кадмію та цинку на неорієнтованих підкладках, отриманих методом КЗО та методами, близькими до нього конструктивно. Відзначається, що ці конденсати досліджені недостатньо, це гальмує процес їх практичного застосування у реальних приладах.

Розглянуто основні процеси (генерація електронно-діркових пар, дифузія неосновних носіїв тощо), що відбуваються у приладах із поглинанням світлового випромінювання, та проаналізовано фактори, які спричиняють зниження ефективності перетворення енергії світлового випромінювання в електричну. Розглянуто основні механізми струмоперенесення через гетероструктури та умови їх реалізації. Показано, що механізм струмоперенесення визначається невідповідністю параметрів кристалічної ґратки контактуючих матеріалів та методом і режимами отримання ГП.

Проведений аналіз можливих комбінацій між сполуками групи A_2B_6 , в результаті яких утворюються ізотипні та анізотипні ГП. Зроблений висновок, що гетероструктури $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ та $n\text{-ZnSe}/n\text{-CdSe}$ є одними із найменш вивчених, хоча перші завдяки малій невідповідності сталих ґратки матеріалів близькі до ідеальних.

Обґрунтована необхідність проведення моделювання основних експлуатаційних характеристик СЕ та нелінійних оптичних втрат при проходженні світлового випромінювання через допоміжні шари фотоперетворювачів на основі плівок CdSe та ZnSe. Був проведений порівняльний аналіз програмних пакетів, призначених для моделювання процесів, що відбуваються у СЕ, за наступними параметрами: врахування рекомбінаційних втрат у базових шарах та на гетеромежі фотоперетворювачів, можливість побудови зонних діаграм ГП, інтерактивність, тощо. Як наслідок, для проведення подальших досліджень, завдяки своїм характеристикам, був обраний програмний пакет SCAPS-3201.

У результаті проведеного аналізу та узагальнення літературних результатів сформульовані мета та завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** «Методика і техніка експериментальних досліджень» наводиться інформація про методику отримання плівок CdSe і ZnSe та ГП на їх основі, методи дослідження фазового складу, кристалічної структури і

субструктури, електричних та оптичних властивостей.

Плівки сполук селенідів кадмію та цинку були отримані у робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М методом термічного випаровування у КЗО. Їх нанесення проводили на різні типи підкладок (ситал, скло). Для дослідження електрофізичних властивостей шарів використовувалися підкладки зі струмопровідним шаром ІТО ($(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$). Температура випарника при нанесенні плівок CdSe (ZnSe) становила $T_e = 973$ (1073) К. Температура підкладки змінювалась у діапазоні $T_s = (373 - 973)$ К.

Досліджували також двошарові системи на основі сполук A_2B_6 із різним чергуванням шарів. Гетеросистеми CdSe/ZnTe були отримані за такою методикою: на підкладку зі струмопровідним підшаром ІТО наносився шар селеніду кадмію ($T_e = 973$ К, $T_s = 673$ К). Такі температурні режими дозволяють отримати структурно досконалі плівки CdSe, оскільки механізм росту плівок був стовпчастим. Товщина підшару становила $d \sim 5$ мкм. Потім на підшар селеніду кадмію наносився тонший ($d = (0,5-1,0)$ мкм) шар телуриду цинку ($T_e = 973$ К, $T_s = (573-673)$ К). У подальшому на плівку ZnTe та підшар ІТО методом термічного випаровування наносили струмознімальні контакти з міді та індію. Конденсація плівок ZnTe одночасно здійснювалася як на підкладку, так і на підшар CdSe. Це дало можливість провести порівняльний аналіз структурних та субструктурних характеристик плівок ZnTe, отриманих безпосередньо на неорієнтованих підкладках і на підшарі напівпровідника.

Для дослідження морфології поверхні конденсатів застосовані скануючий електронний (РЕММА-102Е) та оптичний (МІМ-7) мікроскопи. Механізм росту і товщину (d) шарів визначали методом фрактографії шляхом фотографування поверхні відколу плівок. Середній розмір кристалітів (D) розраховували методом Джефріса.

Фазовий склад, структурні та субструктурні особливості плівок вивчали дифрактометричним методом із використанням автоматизованого рентгенівського апарату ДРОН-4-07 у Ni-фільтрованому K_α -випромінюванні мідного анода. Якість текстури оцінювали за методом Харіса. Прецизійне визначення сталої кристалічної ґратки матеріалу (a) проводили за допомогою екстраполяційних методів Бредлі-Джея та Нельсона-Рілі.

За розширенням дифракційних ліній на дифрактограмах визначалися середній розмір (L) ОКР та рівень мікрореформацій (ϵ). Відповідні дослідження ми проводили за розширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази або (100)–(200) та (002)–(105) гексагональної фази бінарних сполук. Для розділення розширення, обумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, використані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гаусса. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікрореформацій проводили графічним методом Холла. Параметри субструктури конденсатів визначали також методом апроксимації з поданням профілю рентгенівської лінії потрійною згортою функцій. За величинами ϵ і L у подальшому проводили оцінку середньої густини дислокацій в об'ємі та на

межах ОКР плівок.

Вимірювання ВАХ і залежностей провідність–температура (σ – T) конденсатів на омичній та квадратичній ділянках залежностей струм – напруга проводили у сандвіч–структурах.

Оптичні властивості плівок досліджували за допомогою спектрофотометра СФ-46 у діапазоні довжини хвилі, близької до червоної межі фотоефекту у матеріалі при кімнатних температурах. Знімали спектри оптичного пропускання $T(\lambda)$ та відбиття $R(\lambda)$ шарів. Після цього розраховували коефіцієнт поглинання α_λ матеріалу при різних довжинах хвилі. Для визначення оптичної ширини 33 сполуки будували графіки у координатах $(\alpha_\lambda h\nu)^2 - h\nu$, екстраполяція лінійної частини яких на вісь енергій дозволила визначити E_g . За спектрами поглинання та пропускання світла в області його слабого поглинання були отримані спектри заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$ плівок халькогенідів, а після цього – реальної $\varepsilon_1(\lambda)$ та уявної $\varepsilon_2(\lambda)$ частин оптичної діелектричної сталої цих сполук.

Низькотемпературні дослідження спектрів фотолюмінесценції плівок селеніду кадмію в спектральній області 350–850 нм при $T = 4,7$ К проводили з використанням світлосильного спектрометра СДЛ-1 при збудженні аргонним лазером ($\lambda = 488,8$ нм), а також гелієвого кріостата, забезпеченого системою регулювання і підтримання температури «УТРЕКС».

Дослідження раманівських спектрів конденсатів проводили за допомогою спектрофотометра TRIAX 550 (1800 штрихів/мм) при кімнатній температурі (297 К). Як джерело випромінювання при цьому використовувався гелій–кадмієвий лазер із довжиною хвилі 441,6 нм. Розсіяний сигнал детектувався за допомогою охолоджених рідким азотом детекторів із зарядовим зв'язком. Числове моделювання основних характеристик СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe проводили за допомогою програмного пакета SCAPS-3201. Розраховували темнові та світлові ВАХ фотоперетворювачів, залежності «квантовий вихід – довжина хвилі», що в подальшому дозволило знайти такі важливі експлуатаційні характеристики СЕ, як напруга холостого ходу U_{oc} , густина струму короткого замикання J_{sc} , коефіцієнт заповнення FF та коефіцієнт корисної дії η .

У третьому розділі «Морфологія поверхні та структурні властивості плівок CdSe і ZnSe, отриманих методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі» проведена оптимізація структурних характеристик цих плівок для використання за базові шари фотоактивних приладів мікроелектроніки. Для цього був вивчений вплив фізико-технологічних умов конденсації на морфологію поверхні, механізми росту, структурні (середній розмір зерна, якість текстури, фазовий склад, період кристалічної ґратки) та субструктурні (рівень мікронапружень, розмір ОКР, густина дислокацій на межах та в об'ємі субзерен) характеристики плівок.

У результаті комплексних досліджень шарів халькогенідів було виявлено дві області режимів конденсації (рис. 1), в яких їх механізм росту був подібним.

При $T_s \leq 1/3T_m$ (T_m – температура плавлення матеріалу) внаслідок інтенсивного вторинного зародкоутворення на поверхні зерен, що перебувають на стадії росту, збільшення їх розмірів при збільшенні товщини плівок майже не відбувалося, а самі кристали набирали рівновісної форми. Для таких плівок характерним був малий розмір зерен, що не перевищував $D = (0,1-0,3)$ мкм (рис. 1 а, в). При температурі конденсації, яка була більшою за $T_s \geq 1/3T_m$ та залежала від температури випарника і матеріалу, відбувалася зміна механізму росту плівок селенідів. У цій області утворювалися конденсати зі стовпчастою структурою (рис. 1 б, г) та суттєво більшим розміром зерен, що сягав декількох мкм та зростав при збільшенні d і T_s .

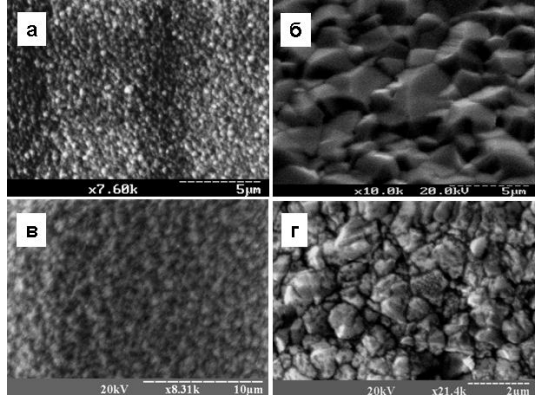


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CdSe (а, б) та ZnSe (в, г), отриманих при різних режимах конденсації: $T_e=973$ K (CdSe); 1073 K (ZnSe); $T_s=373$ K (а, в); 873 K (б), 673 K (г)

У результаті дослідження фазового складу плівок (рис. 2) встановлено, що конденсати селенідів в основному мають однофазну гексагональну (CdSe) або кубічну (ZnSe) структуру. Однак у низькотемпературних конденсатах CdSe та високотемпературних ZnSe спостерігається наявність слідів (на рівні декількох відсотків) метастабільної кубічної (CdSe) або гексагональної (ZnSe) фази. У результаті досліджень нами були визначені області конденсації однофазних плівок стійкої структурної модифікації, придатні для використання у приладах електроніки зі стабільними у часі характеристиками.

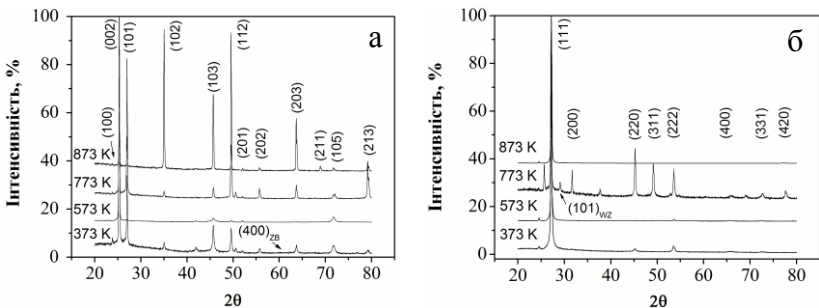


Рис. 2. Дифрактограми від плівок CdSe (а) та ZnSe (б), нанесених при різних T_s

Побудова обернених полюсних фігур дозволила виявити у плівках халькогенідів з кубічною структурою (ZnSe) аксіальну текстуру росту [111], а у шарах із гексагональною структурою (CdSe) – текстуру росту [002] при $T_s \leq 773$ К та [102] при більших температурах підкладки.

Розрахунок періоду ґратки досліджених плівок (CdSe – $a = 0,42983 - 0,43166$ нм, $c = 0,69987 - 0,70216$ нм; ZnSe – $a = 0,56557 - 0,56864$ нм) показав, що залежність даного параметра від температури підкладки має складний характер. Відмінність значень сталих ґратки у плівках, нанесених при різних фізико-технологічних умовах нанесення, пов'язана як зі зміною їх стехіометрії, так і наявністю макродеформацій.

Із графіків Холла із використанням апроксимацій профілю рентгенівських ліній функціями Гауса та Коші, а також методом потрійної згортки функцій визначені розміри ОКР та рівень мікродеформацій у плівках залежно від фізико-технологічних режимів їх нанесення. Виявилося, що ці результати добре корелюють між собою, але оскільки дані, отримані останнім методом, є більш точними, у подальшому обговорюватися будуть саме вони.

Було встановлено, що при збільшенні температури підкладки розмір ОКР у плівках ZnSe у напрямі [111] спочатку зростає від 55 нм ($T_s=373$ К) до 89 нм ($T_s=773$ К), а потім зменшується до 64 нм ($T_s=973$ К). При цьому існує оптимальний температурний інтервал $T_s = (700-800)$ К, в якому цей розмір є максимальним. Рівень же мікродеформацій у цьому напрямі спочатку зростає від $\varepsilon \sim 0,55 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \sim 2,32 \cdot 10^{-3}$, а потім дещо зменшується до $\varepsilon \sim 1,94 \cdot 10^{-3}$.

ОКР у плівках CdSe мають витягнуту у напрямі кристалографічної осі c форму, близьку до циліндричної. Висота цих циліндрів $L_{(002)} \sim 200$ нм у низькотемпературних конденсатах ($T_s = 373$ К) у декілька разів перевищує їх діаметр: $L_{(100)} \sim 49$ нм. При підвищенні температури конденсації діаметр циліндрів збільшується, досягаючи $L_{(100)} = 200$ нм у плівках, нанесених при $T_s = 773$ К. Одночасно висота циліндрів зменшується у конденсатах, отриманих в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних (при $T_s = 873$ К, $L_{(002)} \sim 62$ нм). Це може бути обумовлене утворенням у таких шарах ДП.

Рівень мікродеформацій у плівках CdSe суттєво залежить від напрямку їх вимірювання. Так, мікродеформації в напрямку, паралельному кристалографічній осі c у плівках CdSe ($\varepsilon_{(002)} = (1,73-4,11) \cdot 10^{-3}$), в основному були у 2-3 рази більшими, ніж у напрямку, перпендикулярному до цієї осі ($\varepsilon_{(100)} = (0,54-2,81) \cdot 10^{-3}$). При цьому залежність $\varepsilon - T_s$ в обох напрямках була подібною, величина мікродеформацій при збільшенні температури підкладки спочатку зростала, а потім швидко спадала у високотемпературних конденсатах.

Плівки, отримані методом КЗО, мають концентрацію дислокацій в об'ємі та на межах кристалітів $\rho_{L\varepsilon} = (0,71-2,60) \cdot 10^{14}$ лін/м², що майже на два порядки менша, ніж у конденсатах, нанесених іншими вакуумними методами. У шарах, отриманих в оптимальних умовах, вона не перевищує $\rho_{L\varepsilon} = (0,71-1,50) \cdot 10^{14}$ лін/м², що свідчить про їх високу структурну досконалість.

Четвертий розділ «Оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe та ZnSe» присвячений вивченню оптичних, електричних та фотолюмінесцентних властивостей досліджуваних плівок селенідів та їх зв'язку зі структурними особливостями шарів.

Проведені дослідження показали, що при енергіях, менших від ширини 33 матеріалу, плівки ZnSe мають високий коефіцієнт пропускання, який становить $T = (75 - 85) \%$ в той час як для плівок CdSe цей коефіцієнт дорівнював $T = (50 - 70) \%$.

Для визначення оптичної ширини 33 матеріалів будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ (рис. 3). У результаті їх аналізу встановлено, що при зростанні T_s від 373 до 973 К ширина 33 ZnSe зменшується від $E_g = 2,78$ еВ до 2,74 еВ.

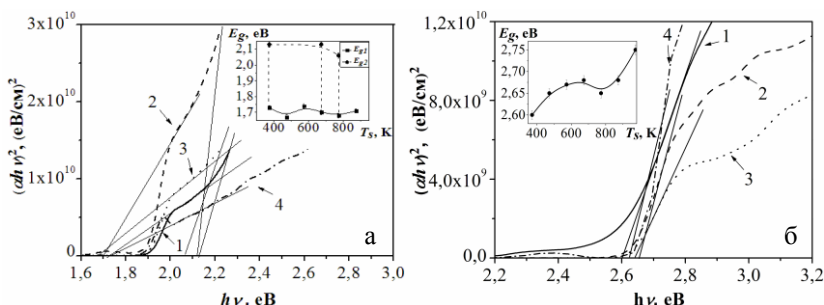


Рис. 3. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ – залежності плівок CdSe (а) та ZnSe (б), отриманих при різних T_s , К: 1 – 373; 2 – 673; 3 – 773; 4 – 873. На вставках наведені залежності оптичної ширини 33 матеріалів від температури підкладки T_s

Більш складний характер залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ мають у випадку шарів CdSe. На них спостерігалися дві лінійні ділянки, екстраполяція яких дозволяє отримати два різних значення енергії. Менші значення $E_{g1} = (1,67 - 1,74)$ еВ відповідають ширині 33 матеріалу. Максимальні значення $E_{g1} = (1,73 - 1,74)$ еВ, отримані для високотемпературних конденсатів, визначаються наявністю в таких шарах яскраво вираженої текстури росту, при якій вісь c кристалічної ґратки є перпендикулярною до підкладки. Це підтверджується рентгенодифрактометричними дослідженнями плівок, які виявляють у них текстуру росту [002].

Більші значення енергії, отримані з графіків $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, $E_{g2} = (2,06 - 2,13)$ еВ, на нашу думку, відповідають переходам носіїв заряду, збуджених світлом між зоною провідності та відщепленою внаслідок спин-орбітальної взаємодії Δ_0 нижньою валентною зоною матеріалу (точка Γ_7 на зонній діаграмі). Дійсно, якщо врахувати, що у матеріалі $\Delta_0 = 0,404$ еВ, легко отримати, що енергетичний зазор $E_{g2} = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$ для кристалів з гексагональною структурою буде становити $E_{g2} = (2,11 - 2,13)$ еВ. Ці значення дуже добре збігаються з отриманими експериментально.

За даними оптичних досліджень обчислені спектральні залежності коефіцієнтів заломлення та екстинкції плівок селенідів. Встановлено, що при збільшенні довжини хвилі ці коефіцієнти зменшуються, виходячи на насичення при значеннях $n_{\infty} = 2,48\text{--}2,53$ (ZnSe), $n_{\infty} = 2,10\text{--}2,20$ (CdSe) $k_{\infty} = 0,030\text{--}0,045$ (CdSe), $k_{\infty} = 0,005\text{--}0,010$ (ZnSe). Нами також були визначені реальна ϵ_1 та уявна ϵ_2 частини оптичної діелектричної сталої конденсатів.

У подальшому в розділі наведені результати вивчення спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції плівок CdSe. Із використанням літературних даних проведена інтерпретація відповідних ліній на них. Встановлено, що у спектрах від плівок CdSe реєструється цілий ряд піків, що були інтерпретовані нами як пов'язані з оптичними переходами з участю зв'язаних на нейтральному донорі (D^0X) екситонів, переходи типу валентна зона–донорна домішка (p–D), донорно–акцепторні пари (ДАП), міжвузловий кадмій (Cd_i), а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів різного типу (LO – повторення). Показано, що плівки CdSe є хімічно чистими, в них виявляються лише традиційні для сполук A_2B_6 залишкові домішки Li_{Cd} , Na_{Cd} , Li_i , Na_i , P_{Se} . Визначена середня відстань між атомами в ДАП: $R_1 = 6,3$ нм, $R_2 = 15,2$ нм. Наявність піків зв'язаних з донором екситонів свідчить про високу структурну досконалість досліджених плівок.

У розділі також наведені дані досліджень спектрів раманівського розсіювання плівок ZnSe. На цих спектрах спостерігалися піки з частотами TO – 206 см^{-1} ; LO1 – $(248\text{--}251)\text{ см}^{-1}$; LO2 – $(494\text{--}500)\text{ см}^{-1}$; LO3 – $(734\text{--}749)\text{ см}^{-1}$; LO4 – $(994\text{--}998)\text{ см}^{-1}$; LO5 – 1250 см^{-1} ; LO6 – 1507 см^{-1} , що були інтерпретовані як TO– і LO–моди та їх фононні повторення (рис.4). Зміщення максимуму LO–повторення у червону область спектра порівняно з його положенням для монокристалічного матеріалу свідчить про розтягування матеріалу плівки внаслідок термічних деформацій.

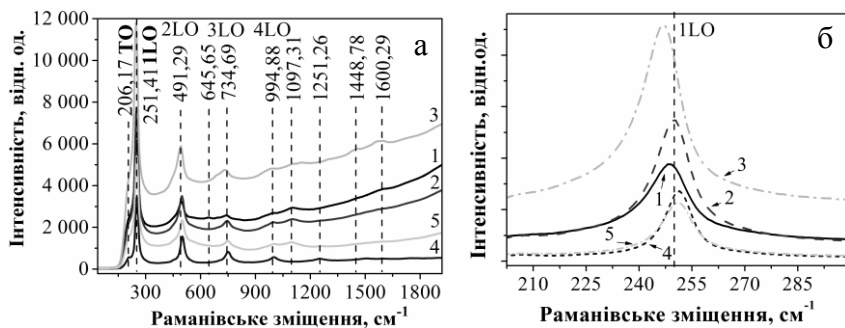


Рис. 4. Спектри раманівського розсіювання від плівок ZnSe (а) і детальне представлення LO1 - піка (б). Плівки, нанесені при різних температурах підкладки T_s , К: 373 (1); 473 (2); 553 (3); 653 (4); 673 (5). Пунктирна лінія свідчить про положення піка LO1 для монокристала ZnSe

Наявність на спектрах комбінаційного розсіювання фононних повторень LO мод високого порядку є характерним для монокристалічних зразків з якісною кристалічною структурою. Тому наявність таких піків на спектрах від полікристалічних плівок свідчить про їх високу кристалічну і оптичну якість. Необхідно зазначити, що у спектрах були відсутні піки, пов'язані з іншими сполуками (оксидами, нітридами, сполуками вуглецю), що свідчить про високу хімічну чистоту досліджених плівок.

Із використанням методів аналізу ВАХ струмів, обмежених просторовим зарядом, σ - T - залежностей та люмінесцентних досліджень у 33 полікристалічного n -ZnSe виявлені локалізовані стани з енергіями залягання: $E_{i1} = 0,22$ – $0,23$ eV; $E_{i2} = 0,36$ eV $E_{i3} = 0,60$ eV, $E_{i4} = 0,71$ eV; $E_{i5} = 1,43$ – $1,51$ eV від зони провідності. Із використанням літературних даних проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам.

П'ятий розділ «Числове моделювання електрофізичних та оптичних характеристик сонячних елементів (СЕ) на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe» присвячений дослідженню гетеросистем, перспективних для використання як фотодетекторів та СЕ. На початку розділу подаються результати розрахунку оптичних втрат, пов'язаних із поглинанням та відбиттям світла у допоміжних шарах багат шарової структури скло/ p -CuO/ p -ZnTe/ n -CdSe, що може бути використана як СЕ (рис. 5). У фотоперетворювачі шар CuO виконує роль верхнього струмознімального контакту, шар ZnTe – вікна, CdSe – поглинального шару, а скло – підкладки. Розрахунки проводилися для товщини шару CuO – $d_1 = 200$ нм, ZnTe – $d_2 = 50$ – 300 нм, CdSe – $d_3 = 1$ – 5 мкм. У результаті проведення теоретичних розрахунків було встановлено, що для збільшення кількості світла, яке доходить до поглинального шару CdSe, товщина допоміжних шарів CuO та p -ZnTe повинна бути зменшена до 50-100 нм.

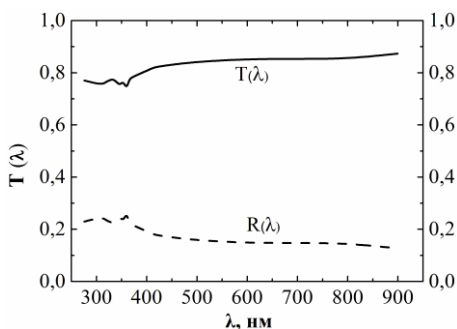


Рис. 5. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання і відбиття СЕ на основі багат шарової системи скло/ p -CuO/ p -ZnTe/ n -CdSe з урахуванням відбиття світла від міжфазних меж

У наступному підрозділі наведені результати дослідження процесів поглинання світла та генерації електронно-діркових пар у СЕ на основі ГП p -ZnTe/ n -CdSe та n -ZnSe/ n -CdSe. Нами з метою визначення конструктивних параметрів фотоперетворювачів із максимальним ККД були змодельовані темнові і світлові ВАХ СЕ та залежності квантового виходу від довжини хвилі

випромінювання залежно від таких параметрів моделювання, як товщина базового та віконного шарів, та температури експлуатації. При моделюванні були взяті такі вхідні параметри: температура довкілля становила 280–330 К, товщина віконного шару ZnTe бралася сталою та складала $d = 0,30$ мкм (ZnSe – 0,25 мкм). Товщина поглинального шару в обох випадках змінювалася в інтервалі $d = (1,0 - 3,0)$ мкм. Моделювання проводилося в умовах освітлення AM-1,5.

Аналіз результатів моделювання свідчить (рис. 6), що у СЕ на основі ГП p -ZnTe/ n -CdSe при збільшенні товщини поглинального шару від 1 до 3 мкм спостерігається підвищення ККД приладу від 12,74 % до 14,62 %. При цьому відбувається як збільшення значень U_{oc} (від 0,65 до 0,80 В), так і J_{sc} (від 24,05 до 24,56 мА/см²). При подальшому збільшенні товщини шару CdSe ефективність фотоперетворювача знижується до 14,51 %. ККД СЕ на основі ГП n -ZnSe/ n -CdSe при тих самих товщинах поглинального шару CdSe не перевищує 4,1%.

При підвищенні товщини віконного шару ZnTe від 0,10 до 0,30 мкм спостерігається зниження ККД СЕ від 14,88 до 14,51 %. У разі використання більш широкозонного матеріалу вікна (ZnSe) зниження ККД фотоперетворювача становить 0,15 %.

Встановлено, що при збільшенні температури експлуатації з 290 до 330 К, ККД СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe залишається практично сталим.

У результаті моделювання показано, що максимальна ефективність фотоперетворювачів на основі ГП p -ZnTe/ n -CdSe з оптимальною конструкцією (товщина поглинального шару $d_{CdSe} = 3$ мкм, товщина віконного шару $d_{ZnTe} = 0,1$ мкм, $T = 320$ К) може сягати значень $\eta = 17,36$ % ($U_{oc} = 0,87$ В, $J_{sc} = 24,91$ мА/см², $FF = 71,02$ %). Відповідні прилади мають широку область fotocутливості, що лежить в інтервалі $\lambda = (516 - 732)$ нм. Максимальна ефективність СЕ на основі ГП n -ZnSe/ n -CdSe суттєво нижча і не перевищує $\eta = 5$ %. Низький ККД фотоперетворювачів на основі ГП ZnSe/CdSe можна пояснити значною невідповідністю ґраток між шарами напівпровідникових матеріалів, що становить 13,85 %.

З урахуванням результатів моделювання в подальшому отримані ГП p -ZnTe/ n -CdSe та проведені дослідження їх морфології поверхні, структурних та субструктурних характеристик, механізмів зарядоперенесення.

Аналіз мікроструктури показав, що високотемпературні конденсати ZnTe на підшарі CdSe мають середній розмір кристалітів, дещо більший, ніж при їх конденсації на скло. При цьому плівки селеніду кадмію мають яскраво виражену стовпчасту структуру росту, в той час як у шарах ZnTe вона проявляється слабше. Розмір кристалітів ZnTe був меншим, ніж CdSe, що пов'язано з більш високою температурою плавлення матеріалу.

Встановлено, що у випадку нанесення плівок ZnTe на підшар CdSe при низьких температурах підкладки вплив цього підшару на структурні та субструктурні характеристики телуриду цинку є неістотним, при підвищенні температури підкладки до 673 К відбувається процес гетероепітаксialного нарощення шару телуриду цинку на підшар селеніду кадмію, що приводить до збільшення розмірів ОКР та зменшення рівня мікродеформацій у плівках ZnTe, покращання досконалості їх текстури та збільшення періоду ґратки матеріалу.

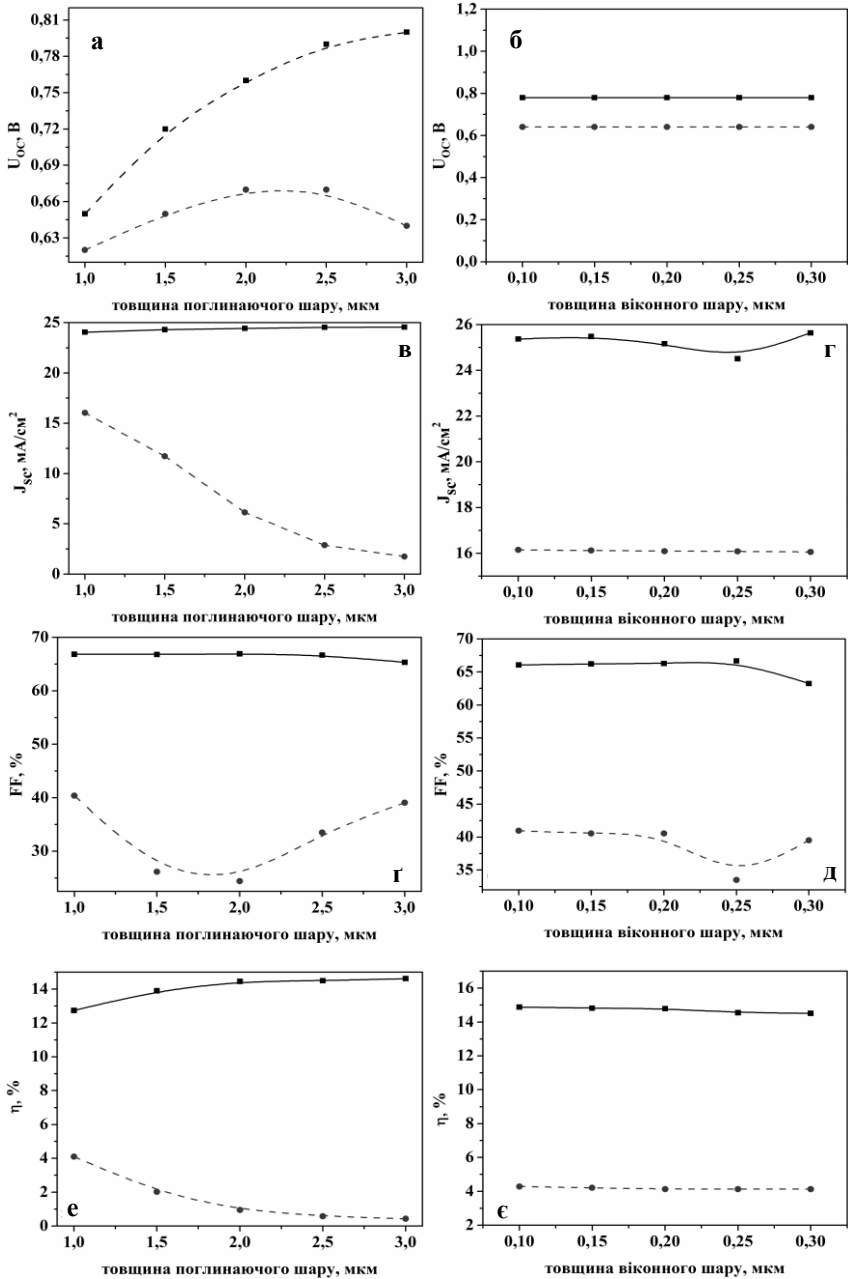


Рис. 6. Залежність основних характеристик СЕ на основі ГП від їх конструктивних особливостей: ■ – ГП ZnTe/CdSe; ● – ГП ZnSe/CdSe

Структурні зміни, що відбуваються у плівках ZnTe, нанесених на підшари CdSe порівняно з шарами на склі, легко простежити за табл. 1.

Таблиця 1

Структурні характеристики шару ZnTe на склі та у ГП ZnTe/CdSe					
Матеріал	T_s , К	d , мкм	f	a , нм	c , нм
Шихта ZnTe	–	–	–	0,60990	–
Шихта CdSe	–	–	–	0,42983	0,70116
Довідник	–	–	–	CdSe – 0,42990 ZnTe – 0,61026	0,70001
ZnTe_CdSe_1 (T_s [ZnTe] = 573 K)					
ZnTe/скло	523	0,30	1,60	0,61075	–
ZnTe у ГС ZnTe/CdSe	523	0,30	1,40	0,61053	–
CdSe у ГС ZnTe/CdSe	873	3,50	2,10	0,43116	0,69795
ZnTe_CdSe_2 (T_s [ZnTe] = 673 K)					
ZnTe/скло	623	2,10	0,80	0,61040	–
ZnTe у ГС ZnTe/CdSe	623	2,50	2,40	0,61005	–
CdSe у ГС ZnTe/CdSe	873	4,90	2,30	0,42992	0,69913

Аналіз дифрактограм від двошарових структур показав таке: дифрактограми від двошарових структур ZnTe/CdSe є значно складнішими, ніж від одношарових, що утруднює фазовий аналіз зразків. На них фіксуються піки від кристалографічних площин кубічної фази ZnTe та гексагональної фази CdSe. Значення періоду ґратки плівок ZnTe у гетероструктурі ($a = 0,61005\text{--}0,61053$ нм) були дещо меншими порівняно з шарами, отриманими за тих самих умов на склі ($a = 0,61040\text{--}0,61075$ нм). У випадку CdSe спостерігалось деяке зменшення періоду ґратки матеріалу у напрямку осі c кристалічної ґратки у гетеросистемі ($a = 0,42992\text{--}0,43116$ нм, $c = 0,69913\text{--}0,69795$ нм), порівняно з даними, отриманими для плівок на склі ($a = 0,43036\text{--}0,43076$ нм, $c = 0,70149\text{--}0,70167$ нм).

Дослідження темнових ВАХ ГП p -ZnTe/ n -CdSe показало, що в області напруги змінення $U < 0,5$ В (рис. 7) у структурах реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм струмоперенесення, а вище цієї напруги – тунельно-рекомбінаційний. Коефіцієнт ідеальності ВАХ досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 2,15\text{--}2,48$. Найнижчого значення цей коефіцієнт набуває в системах, отриманих при $T_s = 673$ К. Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на ГП $U_{k0} = (2,34\text{--}2,39)$ еВ непогано корелюють із розрахованими теоретично.

У висновках подано перелік та стислу характеристику основних результатів роботи.

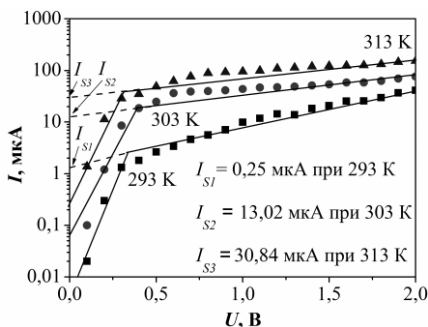


Рис. 7. Прямі гілки ВАХ ГП p -ZnTe/ n -CdSe, отримані при різних температурах вимірювання. T_s (ZnTe) = 573 K

ВИСНОВКИ

Проведені у дисертації дослідження дали можливість сформулювати такі узагальнювальні висновки.

1. Проведено комплексне дослідження морфології поверхні, структурних (фазовий склад, розмір зерна, якість текстури, параметри кристалічної ґратки) та субструктурних (рівень мікрореформацій, розмір ОКР, густина дислокацій на межах та в об'ємі субзерен) особливостей плівок CdSe та ZnSe залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації у КЗО, що дозволило встановити оптимальні параметри їх нанесення для отримання шарів високої структурної якості.

2. Рентгенодифрактометричним методом:

– уперше з використанням ітераційної процедури для підвищення точності проведений розрахунок сталих ґратки вюрцитної фази CdSe (ZnSe) методами Бредлі–Джея та Нельсона–Рілі, що дозволив установити вплив температури підкладки на значення a , c та їх відношення c/a . Період ґратки матеріалів при збільшенні температури підкладки від $T_s = 373$ К до $T_s = 973$ К змінюється в інтервалі: CdSe – $a = (0,43036–0,43166)$ нм; $c = (0,69987–0,70246)$ нм; ZnSe – $a = (0,56557–0,56864)$ нм. Відношення c/a плівок CdSe при цьому змінюється складним чином в інтервалі від 1,631 до 1,621, що обумовлено зміною стехіометрії зразків;

– установлено, що ОКР у плівках CdSe мають витягнуту у напрямку кристалографічної осі c форму, близьку до циліндричної. При підвищенні T_s діаметр циліндрів збільшується, досягаючи $L_{(100)} = 200$ нм у плівках, отриманих в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних ($T_s = 773$ К), одночасно висота циліндрів у цих шарах зменшується від $L_{(002)} > 200$ нм ($T_s = 373$ К) до $L_{(002)} \sim 62$ нм ($T_s = 873$ К). Розмір ОКР у плівках ZnSe змінюється в інтервалі $L = (41–89)$ нм. Рівень мікрореформацій у конденсатах CdSe та ZnSe суттєво залежить від напрямку їх вимірювання і становить $\varepsilon = (0,20 – 4,03) \cdot 10^{-3}$, $\varepsilon = (0,55 – 2,32) \cdot 10^{-3}$;

– плівки, отримані методом КЗО, мають концентрацію дислокацій в об'ємі та на межах кристалітів $\rho_{L\varepsilon} = (0,71 – 2,60) \cdot 10^{14}$ лін/м², що майже на два порядки менша, ніж у конденсатах, нанесених іншими вакуумними методами. У шарах, отриманих в оптимальних умовах, вона не перевищує $\rho_{L\varepsilon} = (0,71 – 1,50) \cdot 10^{14}$ лін/м², що свідчить про їх високу структурну досконалість.

3. Установлено фізико-технологічні умови нанесення високотекстурованих, однофазних конденсатів сполук із низьким рівнем мікрореформацій та малою концентрацією дислокацій в об'ємі стовпчастих зерен ($T_e = 973$ К, $T_s = (600–700)$ К для CdSe, $T_e = 1073$ К, $T_s = (700–800)$ К для ZnSe), придатних для використання у приладах мікроелектроніки та геліоенергетики.

4. У результаті дослідження оптичних (спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання, відбиття, поглинання, заломлення та екстинкції), люмінесцентних та електрофізичних властивостей плівок селеніду кадмію і цинку, виявлено їх зв'язок зі структурними особливостями конденсатів. Визначено, що найбільший коефіцієнт пропускання та ширину ЗЗ мають структурно досконалі шари сполук,

отримані в оптимальних умовах нанесення. Методом низькотемпературної ФЛ показано, що плівки CdSe є хімічно чистими, в них виявляються тільки традиційні залишкові домішки Li_{Cd} , Na_{Cd} , Li_i , Na_i , P_{Se} . Визначена середня міжатомна відстань у донорно–акцепторних парах. Наявність піків зв'язаних з донором екситонів свідчить про високу структурну досконалість досліджених плівок, що пов'язано з малою кількістю рекомбінаційних центрів у об'ємі їх кристалітів.

5. Уперше було проведено дослідження спектрів раманівського розсіювання полікристалічних плівок ZnSe, отриманих при різній температурі підкладки методом термічного випаровування в КЗО. На спектрах виявлені піки, які були інтерпретовані як TO– і LO–моди та їх фонони повторення TO – 206 см^{-1} ; LO1 – $(248\text{--}251) \text{ см}^{-1}$; LO2 – $(494\text{--}500) \text{ см}^{-1}$; LO3 – $(734\text{--}749) \text{ см}^{-1}$; LO4 – $(994\text{--}998) \text{ см}^{-1}$; LO5 – 1250 см^{-1} ; LO6 – 1507 см^{-1} . Зміщення максимуму 1LO повторення у червону область спектра порівняно з його положенням для монокристалічного матеріалу, свідчить про розтягування матеріалу плівки внаслідок термічних деформаций. Наявність на спектрах фононних повторень LO–мод високого порядку підтверджує висновок структурних досліджень про високу якість плівок.

6. При проведенні числового моделювання оптичних втрат, темнових та світлових ВАХ, квантового виходу СЕ на основі ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ і $n\text{-ZnSe}/n\text{-CdSe}$ були визначені їх такі експлуатаційні параметри: густина струму короткого замикання, напруга холостого ходу, фактор заповнення ВАХ, ККД залежно від товщин поглинальних і віконних шарів та температури експлуатації. У результаті проведених теоретичних розрахунків було встановлено, що:

- максимальна ефективність СЕ на основі ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ з оптимальною конструкцією (товщина поглинального шару $d_{\text{CdSe}} = 3 \text{ мкм}$, товщина віконного шару $d_{\text{ZnTe}} = 0,1 \text{ мкм}$, $T = 320 \text{ К}$) може досягати значень $\eta = 17,36 \%$ ($U_{oc} = 0,87 \text{ В}$, $J_{sc} = 24,91 \text{ мА/см}^2$, $FF = 71,02 \%$). Відповідні фотоперетворювачі мають широку область fotocутливості, що лежить в інтервалі $\lambda = (516 - 732) \text{ нм}$. Максимальна ефективність СЕ на основі ГП $n\text{-ZnSe}/n\text{-CdSe}$ суттєво нижча і не перевищує $\eta = 5 \%$, що обумовлено великою кількістю поверхневих станів на гетеромежі внаслідок невідповідності періодів ґраток контактуючих матеріалів;

- втрати, зумовлені відбиттям світла на всіх межах поділу допоміжних та віконних шарів СЕ зі структурою скло/ $p\text{-CuO}/p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$, не перевищують 25% , в основному становлячи $12\text{--}17 \%$. Для збільшення кількості світла, що доходить до поглинального шару CdSe, товщина шарів $p\text{-CuO}$ та $p\text{-ZnTe}$ повинна бути зменшена до 50 нм . При цьому подальше зменшення товщини віконного та струмознімального шарів є недоцільним, оскільки практично не змінює коефіцієнт пропускання матеріалів, у той час як отримання суцільних плівок напівпровідників такої товщини є проблематичним.

7. З урахуванням результатів моделювання були отримані ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ при таких фізико-технологічних умовах конденсації: $T_e = 973 \text{ К}$; $T_s = 573\text{--}673 \text{ К}$ для ZnTe та $T_e = 973 \text{ К}$; $T_s = 773 \text{ К}$ для CdSe. При цьому встановлено:

- у випадку нанесення плівок ZnTe на підшар CdSe при низьких

температурах підкладки вплив даного підшару на структурні та субструктурні характеристики телуриду цинку є неістотним, при підвищенні температури підкладки до 673 К відбувається процес гетероепітаксiального нарощення шару телуриду цинку на підшар селенiду кадмiю, що приводить до збільшення розмірів ОКР та зменшення рівня мікрореформацій у плівках ZnTe, покращання досконалості їх текстури та збільшення періоду ґратки матеріалу;

– дослідження темнових ВАХ ГП ZnTe/CdSe показало, що в області напруги зміщення $U < 0,5$ В у структурах реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм струмоперенесення, а вище цієї напруги – тунельно-рекомбінаційний. Коефіцієнт ідеальності ВАХ досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 2,15\text{--}2,48$. Найнижче значення цей коефіцієнт ($A = 2,15$) набуває в системах, отриманих при $T_s = 673$ К. Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на ГП $U_{k0} = (2,34\text{--}2,39)$ еВ непогано корелюють з розрахованими теоретично.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Gnatenko Yu. P. Photoluminescence of high optical quality CdSe thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Yu. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, I. O. Faryna, A. S. Opanasyuk, **M. M. Ivashchenko** // J. Luminescence. – 2014. – Vol. 146. – P. 174 – 177.

2. **Ivashchenko M. M.** Modeling of the main working parameters of solar cells based on ZnTe/CdSe and ZnSe/CdSe heterojunctions / **M. M. Ivashchenko**, A. S. Opanasyuk // Research Bull. SWorld “Modern scientific research and their practical application” – 2013. – Vol. 3, №3. – P. 53 – 56.

3. Cheong H. Raman investigation on ZnS, ZnSe, ZnTe thin films obtained by CSVS technique / H. Cheong, D. Nam, A. S. Opanasyuk, **M. M. Ivashchenko**, O. V. Klymov, D. I. Kurbatov, M. M. Kolesnyk // Proc. NAP. – 2012. – Vol. 1, № 3. – P. 03TF21–1 – 03TF21–3.

4. Opanasyuk A. S. Properties of the window layers for CZTSe and CZTS based solar cells / A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, **M. M. Ivashchenko**, I. Yu. Protsenko, H. Cheong // J. Nano. Electron. Phys. – 2012. – Vol. 4, №1. – P. 01024–1 – 01024–3.

5. **Ivashchenko M. M.** Structural and optical characteristics of ZnSe and CdSe films condensed on non-oriented substrates / **M. M. Ivashchenko**, A. S. Opanasyuk, N. M. Opanasyuk, S. M. Danilchenko, V. V. Starikov // Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron. – 2011. – Vol. 14, №2. – P. 157 – 163.

6. **Ivashchenko M. M.** Structure and substructure of zinc selenide films / **M. M. Ivashchenko**, A. S. Opanasyuk, S. M. Danilchenko // Functional Materials. – 2011. – Vol. 18, №1. – P. 18 – 23.

7. **Івашченко М. М.** Структурні та субструктурні характеристики тонких плівок селенiду кадмiю / **М. М. Івашченко**, А. С. Опанасюк, С. М. Данильченко, Т. Г. Калiнiченко, В. Л. Перевергайло // ФХТТ. – 2010. – Т. 11, №2. – С. 349 – 355.

8. Starikov V. V. Surface morphology and optical properties of CdSe films obtained by the close-spaced vacuum sublimation technique / V. V. Starikov, **M. M. Ivashchenko**, A. S. Opanasyuk, V. L. Perevertaylo // J. Nano. Electron. Phys. – 2009. – Vol.1, №4. – P. 119–126.

2. Наукові праці, в яких опубліковані додаткові наукові результати

9. Погребняк А. Д. Морфология поверхности наноструктурированных полупроводниковых пленок ZnO и ZnSe / А. Д. Погребняк, А. К. М. Мухаммед, **М. Н.**

Ивашенко, Н. Н. Опанасюк // *Материалы 22-й Международной конференции «КрыМиКо-2012».* – Севастополь, 10–14 сентября 2012 г. – С. 611 – 612.

10. Klymov O. V. Raman investigation and electro-physical properties of II–VI wide-band gap films / O. V. Klymov, D. I. Kurbatov, A. S. Opanasyuk, **M. M. Ivashchenko**, M. M. Kolesnyk, S. I. Kshnyakina, H. Cheong, D. Nam // *The 7th International Conference on Advanced Materials, ROCAM-2012, Brasov, Romania 28 – 31 August, 2012.* – P. 103.

3. Наукові праці апробаційного характеру

11. Cheong H. Raman spectroscopy investigations on zinc selenide thin films / H. Cheong, D. Nam, P. V. Koval, **M. M. Ivashchenko**, A. S. Opanasyuk // *5-та Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-5), Україна, Одеса, 4 – 8 червня, 2012 р.* – С. 253.

12. Зерніченко А.О. Визначення ширини забороненої зони плівок селеніду цинку для віконних шарів сонячних перетворювачів / А. О. Зерніченко, **М. М. Івашенко**, А. С. Опанасюк // *Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2012), Суми, 16–21 квітня, 2012 р.* – С. 98.

13. Покалюк Ю. І. Субструктурні особливості плівок селеніду цинку, отриманих на неорієнтованій підкладці / Ю. І. Покалюк, **М. М. Івашенко**, С. М. Данильченко, Н. М. Опанасюк // *Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2011), Суми, 18 – 22 квітня, 2011 р.* – С. 63.

14. **Івашенко М. М.** Структурні та оптичні характеристики плівок селенідів кадмію і цинку на неорієнтованих підкладках / **М. М. Івашенко**, А. С. Опанасюк, С. М. Данильченко, В. В. Старіков // *Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2010», Київ, 5 – 7 жовтня 2010 р.* – С. 42.

15. **Івашенко М. М.** Структура та субструктура плівок сполук CdSe та ZnSe / **М. М. Івашенко**, А. С. Опанасюк, С. М. Данильченко // *3-тя Міжнародна конференція «Кристалічні Матеріали – 2010», Харків, 31 травня – 3 червня 2010 р.* – С. 132.

16. **Івашенко М. М.** Структурні та оптичні властивості напівпровідникових плівок CdSe та ZnSe / **М. М. Івашенко**, А. С. Опанасюк, С. М. Данильченко, В. В. Старіков // *4-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології, СЕМСТ-4» Україна, Одеса, 28 червня – 2 липня, 2010 р.* – С. 205.

17. Дрозденко Д. О. Структурні та оптичні властивості плівок селеніду кадмію / Д. О. Дрозденко, **М. М. Івашенко**, В. В. Косяк, Н. М. Опанасюк // *Науково-технічна конференція викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету Електроніки та інформаційних технологій, Суми, 19 – 23 квітня, 2010 р.* – С. 65.

18. **Івашенко М. М.** Субструктурні характеристики плівок селеніду кадмію / **М. М. Івашенко** // *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА – 2010, Львів, 17 – 21 травня, 2010 р.* – С. А11.

19. **Івашенко М. М.** Структурні особливості напівпровідникових плівок селеніду кадмію / **М. М. Івашенко**, А. С. Опанасюк // *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА – 2009, Львів, 20 – 22 травня, 2009 р.* – С. А19.

20. **Івашенко М. М.** Структурні та субструктурні характеристики тонких плівок селеніду кадмію / **М. М. Івашенко**, А. С. Опанасюк, С. М. Данильченко, Т. Г. Калініченко, В. Л. Перевертайло // *XII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наноструктур (МКФТТПН – XII), Україна, Івано-Франківськ, 18 – 23 травня, 2009 р.* – С. 245.

21. **Ivashchenko M. M.** Structural characteristics of CdSe films deposited a CSVS method / **M. M. Ivashchenko**, A. S. Opanasyuk, O. A. Shevchenko // *Науково-технічна конференція викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету Електроніки та інформаційних технологій, Суми, 21 – 24 квітня, 2009 р.* – С. 49.

АНОТАЦІЯ

Івашенко М. М. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe та ZnSe і гетеропереходів на їх основі. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів та систем. – Сумський державний університет, Суми, 2014.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню морфології поверхні, структурно-фазового стану, оптичних і електрофізичних властивостей плівок CdSe і ZnSe та гетеропереходів (ГП) на їх основі, отриманих методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі, моделюванню основних експлуатаційних характеристик сонячних елементів (СЕ) на основі ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ і $n\text{-ZnSe}/n\text{-CdSe}$, визначенню їх оптимальних фізичних та конструкційних параметрів.

У роботі проведено комплексне дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних особливостей плівок CdSe та ZnSe залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації. Досліджено зв'язок оптичних та електрофізичних властивостей селенідів з їх структурно-фазовим станом. Установлені режими отримання структурно досконалих плівок, придатних для використання у приладобудуванні.

Наведено результати дослідження процесів відбиття, поглинання світла та генерації електронно-діркових пар у СЕ на основі ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ і $n\text{-ZnSe}/n\text{-CdSe}$. Подаються результати розрахунку оптичних втрат, пов'язаних із поглинанням та відбиттям світла у допоміжних шарах багат шарової структури скло/ $p\text{-CuO}/p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$, яка може бути використана як СЕ.

В умовах освітлення АМ-1,5 розраховано темнові і світлові ВАХ СЕ та залежності квантового виходу від довжини хвилі випромінювання залежно від таких параметрів моделювання, як товщина базового та віконного шарів, температура експлуатації. У результаті моделювання були встановлені оптимальні конструкційні параметри фотоперетворювачів, що забезпечують максимальний ККД СЕ.

З урахуванням результатів моделювання експериментально були отримані гетеросистеми $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ та досліджені їх морфологія, структурні, субструктурні та електрофізичні властивості, визначений механізм струмопроходження у ГП.

Ключові слова: напівпровідникові плівки, селенід кадмію, селенід цинку, структура, оптичні властивості, гетеропереходи, вольт-амперні характеристики, сонячні елементи.

АННОТАЦИЯ

Ивашенко М. Н. Структурные, оптические и электрофизические свойства пленок CdSe и ZnSe и гетеропереходов на их основе. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-

математических наук по специальности 01.04.01 – физика приборов, элементов и систем. – Сумский государственный университет, Сумы, 2014.

Диссертационная работа посвящена исследованию морфологии поверхности, структурно-фазового состояния, оптических и электрофизических свойств пленок CdSe и ZnSe и гетеропереходов (ГП) на их основе, полученных методом термического испарения в квазизамкнутом объеме, моделированию основных эксплуатационных характеристик солнечных элементов (СЭ) на основе ГП p -ZnTe/ n -CdSe и n -ZnSe/ n -CdSe, определению их оптимальных физических и конструктивных параметров.

В работе проведено комплексное исследование морфологии поверхности, структурных и субструктурных особенностей пленок CdSe и ZnSe в зависимости от физико-технологических условий их конденсации. Исследована связь оптических и электрофизических свойств селенидов с их структурно-фазовым состоянием. В результате установлены режимы получения структурно совершенных пленок селенидов, пригодных для использования в приборостроении.

Приведены результаты исследования процессов отражения, поглощения света и генерации электронно-дырочных пар в СЭ на основе ГП p -ZnTe/ n -CdSe и n -ZnSe/ n -CdSe. Представлены результаты расчета оптических потерь, связанных с поглощением и отражением света во вспомогательных слоях многослойной структуры стекло/ p -CuO/ p -ZnTe/ n -CdSe, которая может быть использована как СЭ.

В условиях освещения АМ-1,5 рассчитаны темновые и световые ВАХ СЭ и зависимости квантового выхода от длины волны излучения в зависимости от таких параметров моделирования, как толщина базового и оконного слоев, температура эксплуатации. В результате моделирования были установлены оптимальные конструкционные параметры фотопреобразователей, обеспечивающих максимальный КПД СЭ.

С учетом результатов моделирования экспериментально были получены гетеросистемы p -ZnTe/ n -CdSe и исследованы их морфология, структурные, субструктурные и электрофизические свойства, определен механизм токопрохождения в ГП.

Ключевые слова: полупроводниковые пленки, селенид кадмия, селенид цинка, структура, оптические свойства, гетеропереходы, вольт-амперные характеристики, солнечные элементы.

SUMMARY

Ivashchenko M. M. Structural, optical and electro-physical properties of CdSe and ZnSe films and their based heterojunctions. – Manuscript.

The thesis for the candidate of physical and mathematical sciences on the speciality 01.04.01 – Physics of Devices, Elements, and Systems. – Sumy State University, Sumy, 2014.

This thesis is devoted to investigation of the surface morphology, structure-phase state, optical and electro-physical properties of CdSe and ZnSe films and heterojunctions (HJ) on their base obtained by close-spaced vacuum sublimation (CSVS)

technique, modeling the general working characteristics of p -ZnTe/ n -CdSe and n -ZnSe/ n -CdSe HJs, determination their optimal physical and constructional parameters.

In this work was carried out a complex investigation of the surface morphology, structural and sub-structural features of CdSe and ZnSe films depend on their physical and technological condensation conditions. Was researched a connection between optical (electro-physical) selenides properties and their structure-phase state. Were estimated regimes obtaining the structurally ideal films suitable for usage in device-making branch.

By X-Ray diffraction (XRD) technique for the first time using the iteration procedure for more precise measurement was carried out a determination of the CdSe (ZnSe) films wurtzite lattice parameters by Bredly-Jay and Nelson-Riley methods, which allows to determine an influence of the substrate temperature on a , c values and their ratio a/c . At increasing of the substrate temperature from $T_s = 373$ K to $T_s = 973$ K a lattice parameters was changed in the range: CdSe – $a = (0.43036 - 0.43166)$ nm; $c = (0.69987 - 0.70246)$ nm; ZnSe – $a = (0.56557 - 0.56864)$ nm. CdSe films ratio c/a by that was difficultly view changed in the range of: from 1.631 to 1.621 which is due to the patterns stoichiometry variation.

Films obtained by a CSVS technique have a volume and crystalline-boundary dislocations density as $\rho_{L\epsilon} = (0.71-2.60) \cdot 10^{14}$ lin/m², which is in about two orders lesser than in condensates deposited by another vacuum techniques. In layers obtained at optimal conditions, it isn't more than $\rho_{L\epsilon} = (0.71 - 1.50) \cdot 10^{14}$ lin/m² which confirms their high structural quality.

At first it was carried out an investigation of Raman scattering spectra of ZnSe polycrystalline films obtained at different substrate temperatures by CSVS method. On spectra were observed peaks which were interpreted as TO and LO modes and their phonon replicas. A shift of 1LO-phonon replica in a red-spectral range compare to it's position in a bulk material says about the films tension due to thermal deformations. A presence of a high-order numbers of LO-modes confirms our conclusion of structural investigation about the high films quality.

Presented results of investigation the light's reflectance and absorbance processes, electron-hole pairs generation in SC based on p -ZnTe/ n -CdSe and n -ZnSe/ n -CdSe HJs. It was carried out a measurement of optical losses connected to the light's absorption and reflection in auxially layers of multi-layered glass/ p -CuO/ p -ZnTe/ n -CdSe structure, which may be used as SC. At AM-1.5 lighting condition were measured dark and light IV-curves and "quantum efficiency-wavelength" dependencies depend on the next modeling parameters: base and window layer's thickness, working temperature. As a result of a modeling procedure were estimated optimal construction parameters of photo-convertors which ensure the maximal efficiency of SC. With taking into account resylts of the modeling, were experimentally obtained p -ZnTe/ n -CdSe hetero-systems and were investigated their morphology, structural, sub-structural and electro-physical properties and determined their current-transition mechanism in HJ.

Key words: semiconductor films, cadmium selenide, zinc selenide, structure, optical properties, hetero-junctions, current-voltage curves, solar cells.

Підписано до друку 24.07.2014.
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.