

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

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

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Опанасюк Анатолій Сергійович

доктор фізико-математичних
наук, професор

Суми 2014

ЗМІСТ

	стор.
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdSe ТА ZnSe ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	13
1.1. Основні фізичні властивості сполук CdSe, ZnSe та їх застосування.....	13
1.2. Структурні, електричні, оптичні характеристики плівок CdSe та ZnSe.....	16
1.2.1. Методи отримання конденсатів.....	16
1.2.2. Структурні властивості плівок CdSe та ZnSe.....	17
1.2.3. Оптичні та електричні характеристики плівок CdSe та ZnSe, отриманих вакуумним випаровуванням.....	22
1.3. Приладові структури на основі сполук CdSe та ZnSe.....	28
1.3.1. Основні області приладового використання халькогенідів кадмію та цинку.....	28
1.3.2. Основні процеси, які відбуваються у приладах з поглинанням світлового випромінювання.....	29
1.4. Властивості ГП з шарами CdSe та ZnSe.....	30
1.4.1. Властивості ГП CdSe – інша сполука A_2B_6	30
1.4.2. Моделювання характеристик СЕ на основі ГП: основні підходи та принципи.....	35
Висновки до розділу 1.....	38
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	40
2.1. Обладнання та методика одержання плівок CdSe та ZnSe.....	41

2.2. Методики вивчення структурних особливостей плівок.....	43
2.2.1. Дослідження морфології поверхні зразків.....	43
2.2.2. Методика рентгеноструктурних досліджень.....	44
2.2.3. Методики вивчення субструктури конденсатів.....	46
2.3. Методики дослідження оптичних властивостей плівок CdSe та ZnSe.....	49
2.4. Методика врахування оптичних втрат в допоміжних шарах тонкоплівкових сонячних елементів.....	53
2.5. Методика електровимірювань.....	56
2.6. Методика дослідження електричних характеристик гетеро- системи ZnTe/CdSe.....	58
2.7. Методика моделювання ВАХ гетеропереходів ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe.....	59
Висновки до розділу 2.....	61
РОЗДІЛ 3	
МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdSe І ZnSe, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ТЕРМІЧНОГО ВИПАРУВАННЯ У КВАЗІЗАМКНЕНОМУ ОБ'ЄМІ.....	
3.1. Морфологія поверхні плівок.....	62
3.2. Структурні та субструктурні властивості плівок CdSe та ZnSe.....	68
Висновки до розділу 3.....	85
РОЗДІЛ 4	
ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdSe ТА ZnSe.....	
4.1. Оптичні характеристики сполук CdSe та ZnSe.....	87
4.2. Дослідження низькотемпературної фотолюмінесценції плівок CdSe.....	97
4.3. Дослідження спектрів Раманівського розсіювання плівок ZnSe	103
4.4. Електрофізичні властивості плівок ZnSe.....	108

Висновки до розділу 4.....	110
РОЗДІЛ 5	
ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ТА	
ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ (СЕ)	
НА ОСНОВІ ГЕТЕРОСИСТЕМ ZnTe/CdSe ТА	
ZnSe/CdSe.....	111
5.1. Оптичні втрати в сонячних елементах на основі	
гетеропереходів ZnTe/CdSe.....	111
5.2. Розрахунок основних характеристик сонячних елементів на	
основі гетеропереходів ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe.....	115
5.2.1. Вибір вхідних параметрів моделювання.....	115
5.2.2. Моделювання електричних характеристик	
досліджуваних СЕ.....	116
5.2.2.1 Вплив товщини поглинаючого шару CdSe на	
електричні характеристики СЕ.....	116
5.2.2.2. Вплив товщини віконного шару ZnTe (ZnSe) на	
електрофізичні властивості СЕ.....	120
5.2.2.3. Вплив експлуатаційної температури на	
електричні характеристики плівкових систем.....	122
5.3. Морфологія поверхні плівок у гетеросистемі ZnTe/CdSe.....	125
5.4. Структурні та субструктурні властивості шарів у	
гетеросистемі ZnTe/CdSe.....	128
5.5. Механізми струмоперенесення в гетеросистемі <i>p</i> -ZnTe/ <i>n</i> -CdSe..	132
Висновки до розділу 5.....	135
ВИСНОВКИ.....	137
ПРИМІТКИ.....	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	142

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

СЕ – сонячний елемент;	N_t - густина пасток;
ОКР – області когерентного розсіювання;	N_C, N_V - густина станів в зоні провідності та валентній зоні;
ДП – дефекти пакування;	A – коефіцієнт ідеальності ВАХ;
ВАХ– вольт-амперна характеристика;	U_{k0} - висота потенційного бар'єру;
ЗЗ – заборонена зона;	λ - довжина хвилі випромінювання;
ГП – гетероперехід;	D – розмір зерна;
T – температура;	I_0 – струм насичення;
T_m – температура плавлення;	j - густина струму;
T_s – температура підкладки;	α_0 – температ. коеф. розширення;
T_e – температура випарника;	α, β - константи ВАХ;
E_g – ширина ЗЗ;	β_f – фізичне уширення рентген. піку;
E_t – глибина залягання пасток;	B – загальне уширення піку;
E_G – модуль Юнга;	b – інтегральне уширення піку;
m_n, m_p – ефективні маси;	I_i – інтенсивність рентген. піку;
μ – молярна маса;	C_i – полюсна густина;
μ_n, μ_p - рухливість носіїв;	f – орієнтаційний фактор;
a, c періоди кристалічної ґратки;	U_{oc} - напруга холостого ходу;
c/a – відношення сталих ґраток;	I_{sc} - струм короткого замикання;
ϵ_0 – діелектрична проникність;	FF – коефіцієнт заповнення ВАХ;
l – товщина плівки;	η - коефіцієнт корисної дії;
L – розмір ОКР;	n - коефіцієнт заломлення матеріалу;
ρ – густина дислокацій;	k – коефіцієнт екстинкції;
ρ_R – питомий опір;	T – коефіцієнт пропускання;
ρ_0 - густина сполуки;	$\alpha(\lambda)$ - коефіцієнт поглинання.
ϵ - рівень мікродеформацій;	

ВСТУП

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 [1-6]. Наприклад, селенід кадмію ($E_g = 1,70$ eV) має перспективу застосування як поглинальний шар першого елемента тандемних фотоперетворювачів сонячної енергії, хімічних комірок, фото- та газових детекторів, електролюмінесцентних приладів та ін [7-8]. У той самий час, полікристалічні плівки селеніду цинку завдяки широкій забороненій зоні (ЗЗ) ($E_g = 2,67$ eV) 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 [9-12].

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 [13-17]. 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. [18-20].

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 багат шарові структури на їх основі з добре контрольованою стехіометрією в умовах, максимально наближених до термодинамічно рівноважних [21-23]. 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 багат шарових 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 багат шарових 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 тонкопліткових 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 пліткових 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 багатошарові 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 мікрореформацій, 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 інтер-претовані як ТО– 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 напів-провідникових шарів з якісною структурою та за цих умов отримані ГП p –ZnTe/ n –CdSe. Встановлено, що при підвищенні температури підкладки до 673 К відбувається процес гетероепітаксialного 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, виго-товляв 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 ІФ 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 [168, 199] та тези доповідей [172, 174–175, 177, 186, 195]. Статті [165,

167, 169–170 184, 193] та тези [166, 171, 173, 176, 178–179, 194] 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 «ЕВРИКА» (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.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdSe ТА ZnSe ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Основні фізичні властивості сполук CdSe, ZnSe та їх застосування

Селеніди кадмію та цинку є типовими представниками сполук групи A_2B_6 . Вони є прямозонними напівпровідниками з шириною зони $E_g = 1,70$ еВ (селенід кадмію) та $2,67$ еВ (селенід цинку) при кімнатній температурі. Температура плавлення матеріалів становить: CdSe – $T_m = 1531$ К; ZnSe – $T_m = 1793$ К, густина: CdSe – $\rho_0 = 5,662 \cdot 10^3$ кг/м³; ZnSe – $\rho_0 = 5,264 \cdot 10^3$ кг/м³, теплота сублимації Q : CdSe – $118,1$ кДж/моль; ZnSe – $124,4$ кДж/моль. В умовах термодинамічної рівноваги селенід кадмію кристалізується у гексагональній структурі вюрциту, а селенід цинку – кубічній структурі сфалериту. Період ґратки стабільної фази сполук становить: CdSe – $a = 0,4304$ нм; $c = 0,7018$ нм; ZnSe – $a = 0,5669$ нм. Температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалів при кімнатній температурі складає: CdSe – $\alpha_0 = 4,65 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; ZnSe – $\alpha_0 = 7,8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [24-30].

Основні фізичні властивості селеніду кадмію та цинку наведені у таблиці 1.1.

В нерівноважних умовах монокристали селеніду кадмію кристалізуються як в фазі сфалериту (типу цинкової обманки, кубічна ґратка) просторової групи $F43m$, так і вюрциту (гексагональна фаза) просторової групи $R6_3mc$. Подібний ефект спостерігається і для плівок селеніду кадмію [31]. Більшість дослідників виявляли в конденсатах гексагональну структуру з віссю c , орієнтованою за нормаллю до поверхні підкладки [32]. Однак, відомо декілька робіт [32-35], де полікристалічні плівки CdSe мали кубічну структуру.

Таблиця 1.1.

Основні властивості CdSe та ZnSe [36]

Характеристика	CdSe	ZnSe
Параметри кристалічної ґратки (сфалерит)		
Стала ґратки a , нм	0,6077	0,5669
Густина ρ_0 , кг/м ³	$5,80 \cdot 10^3$	$5,26 \cdot 10^3$
Симетрія	–	C ₆ me
Параметри кристалічної ґратки (вюрцит)		
Стала ґратки a , нм	0,4304	0,4003
Стала ґратки c , нм	0,7018	0,6540
Густина ρ_0 , кг/м ³	$5,66 \cdot 10^3$	–
Симетрія	F43m	F43m
Електрофізичні властивості		
Ширина зз E_g , еВ	1,70	2,67
Температурна залежність ширини зз γ , еВ/К	$4,60 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	650	500
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	30	–
Ефективна маса електронів m_e^*	0,13	0,21
Ефективна маса дірок m_h^*	0,45	0,60
Густина станів у зоні провідності N_C , м ⁻³	$1,60 \cdot 10^{24}$	$1,50 \cdot 10^{24}$
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$2,00 \cdot 10^{24}$	$1,80 \cdot 10^{25}$
Діелектрична проникність $\varepsilon/\varepsilon_\infty$	9,50/6,20	9,20/5,80
Термодинамічні та інші властивості твердого стану		
Температура плавлення T_m , К	1531	1793
Коефіцієнт термічного розширення α_0 , 10^{-6} К ⁻¹	4,65	7,80
Модуль Юнга E_G , 10^6 Н/см ²	10,20	5,00
Коефіцієнт заломлення n	2,50	2,50
Електронна спорідненість χ , еВ	4,95	4,09

Монокристали селеніду цинку звичайно мають кубічну структуру. Завдяки великій різниці в електронегативності атомів Zn та Se, міжатомний зв'язок в ґратці є скоріше іонним, ніж ковалентним [37]. В роботі [29] було визначено, що зв'язок між атомами цинку та селену в кристалічній ґратці типу сфалерит має 63% іонної складової.

Електрофізичні властивості матеріалів визначаються параметрами та конфігурацією їх ЗЗ. CdSe та ZnSe є прямозонними напівпровідниками, у яких абсолютні екстремуми зони провідності та валентної зони співпадають у \vec{k} -просторі (\vec{k} – хвильовий вектор електрона), і знаходяться у точці Γ – центрі зони Брілюєна (рис. 1.1).

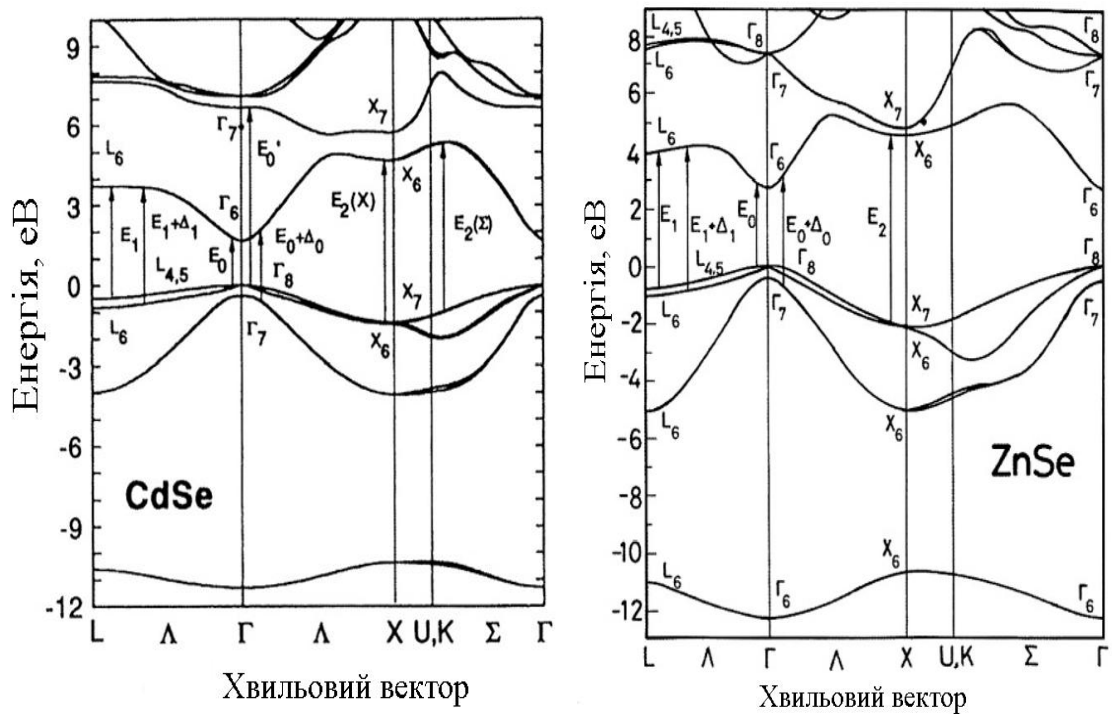


Рис. 1.1. Енергетичні зонні структури CdSe та ZnSe [37]

Валентна зона складається з декількох підзон. Верхні валентні зони є виродженими та параболічними, їм відповідають важкі та легкі дірки з ефективними масами m_{lp} та m_{hp} . Нижня валентна зона Γ_7 відщеплена від даних зон енергетичним зазором Δ_0 внаслідок спин-орбітальної взаємодії [38].

1.2. Структурні, електричні, оптичні характеристики плівок CdSe та ZnSe

1.2.1. Методи отримання конденсатів

Для отримання тонких плівок селеніду кадмію та цинку в наш час використовують велику кількість методів, основними з яких є: електроосадження [10,28,32,39-42,44-50,52], спрей-піроліз [1,13,23,104], хімічне осадження [12,13,34,38,51-57], золь-гель [58] та гідротермальний методи [22,59-60], вирощування з розчину [61-64], іонне пошарове осадження або SILAR-метод [24,65], металоорганічне хімічне осадження [66-67], хімічне парофазне осадження (CVD) [33,68-71], газотранспортний метод (PVT) [72-74], магнетронне розпилення [35,75-76], конденсація в інертному газі [77], метод лазерної абляції [23,78-79], молекулярно-променева епітаксія [8,26,80-83], вакуумне термічне випаровування [9,14,16,18,25-27,29,84-101] та термічне випарування в квазізамкненому об'ємі [11,102-107]. Всі, наведені вище методи отримання плівок селенідів цинку та кадмію, мають як свої переваги, так і недоліки. При цьому, в залежності від виду підкладки, на яку конденсується матеріал, та методу осадження, можна отримати як полікристалічні [90], так і монокристалічні плівки [91]. Епітаксіальні плівки, як правило, отримують на орієнтуючих монокристалічних підкладках з матеріалу, період ґратки якого є близьким до матеріалу, що конденсується (GaAs [17,108,109], Si [35,78], Ge [110]) методами, які дозволяють наносити шари в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних [26, 111]. При осадженні плівок при високих температурах матеріал підкладки повинен бути узгодженим за коефіцієнтом лінійного розширення з матеріалом плівки.

Для отримання полікристалічних плівок зазвичай використовують неорієнтуючі скляні підкладки [23-33,59,104,81-82,112] або підкладки з провідними шарами молібдену чи ІТО ($\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$).

У роботах [7-18,21-29,31-34,38,40,42-43,53,61,65,67-68,72,80,85-87,102-103,113-114] автори одержували нелеговані плівки CdSe та ZnSe, в той час як у [73,91,115-119] була здійснена спроба отримати шари, леговані різними домішками. В цих роботах для легування матеріалу використовувалися літій, азот, залізо, кобальт, індій.

У подальшому, основну увагу приділимо огляду робіт, де полікристалічні плівки CdSe та ZnSe отримані методами термічного випарування речовини у вакуумі.

1.2.2. Структурні властивості плівок CdSe та ZnSe

В результаті дослідження вакуумних конденсатів CdSe та ZnSe встановлено, що їх структурні властивості визначаються методом конденсації, температурою підкладки T_s та випарника T_e , рівнем вакууму при нанесенні. Плівки, отримані на нагрітих неорієнтованих підкладках сублімацією у вакуумі шихти сполуки, звичайно мають полікристалічну структуру, в той час як при низьких температурах підкладки іноді ростуть аморфні шари.

Звичайно, плівки CdSe мають гексагональну структуру з текстурою росту [002] [9,25,27,78,84-86], однак, у [14] були отримані шари, які мали кубічну структуру. Авторами показано, що конденсати змінюють її з кубічної на гексагональну тільки при відпалі при 723 К. Таку зміну фазового стану автори пояснюють зміною міжмолекулярних потенціалів в матеріалі. У роботі [85] автори наносили плівки селеніду кадмію на підкладки зі скла при $T_s = 100$ К, а потім їх відпалювали при наступних температурних режимах: $T_{відп} = 373-673$ К. В цьому випадку зразки як до, так і після відпалу, мали яскраво виражену гексагональну структуру.

При конденсації на орієнтовані підкладки фазовий стан плівок може визначатися кристалічною структурою підкладки. Так, в роботі [102] при нанесенні плівок CdSe на підкладку з GaAs, що має кубічну структуру,

осаджені шари також мали кубічну структуру з текстурою росту [200]. Даний ефект автори пояснюють епітаксціальним ростом плівок.

Розмір зерен полікристалічних вакуумних конденсатів CdSe звичайно змінюється від 7,7 – 17,5 нм [25] до 0,3 мкм [41]. Він визначається товщиною плівок та режимами їх нанесення. Плівки селеніду цинку, отримані різними методами, звичайно є дрібнодисперсними з середнім розміром зерна, що не перевищує 0,1 мкм [120-122]. Однак, в роботі [101] автори спостерігали збільшення розміру кристалітів у плівках, нанесених при температурі 200 К, при відпалі від 30 до 300 нм. У конденсатах, отриманих при температурі підкладки $T_s = 548$ К після подальшого відпалу спостерігалось суттєве збільшення розміру зерна – $\Delta D = (1,0-1,5)$ мкм.

Згідно з довідниковими даними для масивних монокристалів кубічного селеніду цинку період ґратки складає: $a = 0,56688$ нм [84]. У роботі [91] визначено сталу ґратки ZnSe зі структурою сфалериту у плівковому стані. Розрахунки проводилися за положенням рефлексу (111) кубічної фази, встановлено, що він складає $a = 0,60709$ нм. В роботі [99] період ґратки плівок ZnSe визначався з використанням більш точного екстраполяційного методу Нельсона-Рілі. Авторами отримані такі значення: $a = (0,56815-0,56764)$ нм. Зміну періоду ґратки при зміні температурних режимів отримання плівок в інтервалі $a = (0,5660-0,5675)$ нм зафіксували автори робіт [65,165]. В [123] досліджена залежність періоду ґратки матеріалу від температури відпалу. Встановлено, що при підвищенні температури відпалювання період ґратки зменшується, що пояснюється авторами зміною концентрації власних дефектів у матеріалі.

У роботах [88,99,105,123] за уширенням рентгенівських дифракційних ліній (111), з використанням формули Дебая-Шерера визначені параметри субструктури плівок ZnSe, такі як: розмір ОКР (L), рівень мікрореформацій (ϵ), густина дислокацій (ρ). Ці результати узагальнені у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Структурні характеристики плівок ZnSe, отриманих вакуумним термічним випаруванням

T_s , К	$T_{відп}$, К	2θ , град	hkl	a , нм	a_{corr} , нм	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{13}$, лін/м ²	Посил.
298	-	27,17	(111)	0,5680	-	20,5	1,70	2,30	[123]
373	-	27,21	(111)	0,5675	-	25,7	1,39	1,49	
473	-	27,20	(111)	0,5674	-	41,0	0,90	0,60	
-	573	27,21	(111)	0,5675	-	45,2	0,80	0,49	
423	-	27,15	(111)	0,5682	0,5682	18,0	1,99	2,90	[99]
423	-	15,16	(220)	0,5674					
423	-	53,36	(311)	0,5689					
-	623	27,12	(111)	0,5690	0,5676	200	1,78	2,31	
-	623	45,23	(220)	0,5666					
-	623	53,32	(311)	0,5694					

Слід зазначити, що автори робіт [99,123] при визначенні субструктури плівок, не розділяли внесок в уширення рентгенівських ліній від мікронапружень та дисперсності ОКР плівок, тому отриманні значення параметрів їх субструктури були дещо завищеними. Більш правильний підхід до визначення субструктурних характеристик плівок ZnSe застосували автори роботи [101]. Вони проводили розрахунок параметрів субструктури плівок селеніду цинку за уширенням профілів дифракційних ліній, використовуючи метод Вільямсона-Холла, який дозволяє розділити внесок у фізичне уширення дифракційного піка від дисперсності ОКР та присутності мікрореформацій, шляхом побудови залежностей:

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta, \quad (1.1)$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}. \quad (1.2)$$

Для впорядкованих дифракційних піків, залежність $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ приймає вигляд прямої лінії. Перетин цієї лінії з віссю Y дає значення розміру ОКР L . Було встановлено, що у плівках ZnSe, осаджених на скляні підкладки методом термічного випарування, при зміні температури підкладки $T_s = 373-573$ К та одночасному збільшенні товщини плівки $d = (200-320)$ нм, розмір ОКР змінюється в інтервалі від 160 до 513 нм. Рівень мікродеформацій в цей же час зменшується від $3,60 \cdot 10^{-3}$ до $1,25 \cdot 10^{-3}$. Густина дислокацій, при збільшенні температури підкладки, незалежно від товщини плівки, також значно зменшується від $5,98 \cdot 10^{13}$ лін/м² до $0,65 \cdot 10^{13}$ лін/м². Слід відмітити, що отримані результати не відповідають критеріям фізичності, оскільки добре відомо, що неможливо за уширенням рентгенівських ліній отримати розміри ОКР, які перевищують 200 нм [6].

Авторами робіт [7,14,15,31,51,65,85] були використані аналогічні методики розрахунку субструктурних характеристик плівок CdSe. Так, в роботі [7] в плівках селеніду кадмію, отриманих на скляні підкладки при кімнатній температурі, було виявлене збільшення розміру ОКР $L = (6,89-18,58)$ нм та зменшення густини дислокацій $\varepsilon = (2,11-0,28) \cdot 10^{13}$ лін/м², при збільшенні товщини плівки від 255 нм до 400 нм. Автори пояснюють даний ефект тим, що при збільшенні товщини конденсатів відбувається покращення якості кристалітів, та, відповідно, збільшення їх середнього розміру, що веде до збільшення розміру ОКР.

Деякі результати дослідження субструктурних особливостей плівок CdSe узагальнені у таблиці 1.3. Як видно з результатів, при підвищенні температури підкладки, розмір ОКР в плівках збільшується від 23,5 до 25,7 нм, одночасно зменшується рівень мікродеформацій $\varepsilon = (0,029-0,027) \cdot 10^{-3}$. Ці результати автори пояснюють тим, що при підвищенні T_s відбувається зрощення дрібних нанокристалічних частинок селеніду кадмію. Крім того,

термічний відпал плівок приводить до зміни фазового складу плівок від кубічного до гексагонального.

Таблиця 1.3

Структурні характеристики плівок CdSe, отриманих вакуумним термічним випаруванням [14]

Характеристика плівок	2 θ , град.		<i>hkl</i>	<i>L</i> , нм	стала ґратки, нм				ρ , 10 ¹⁵ лін/м ²	ε , 10 ³
	експер	розр.			плівка		еталон			
					<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>		
шихта (кубічна)	25,49	25,48	(111)	10,4	0,606	–	0,605	–	9,20	0,060
Відпал при $T = 723$ К	24,08	23,88	(100)	25,2	0,432	0,699	0,429	0,701	1,58	0,026
$T_s = 300$ К	23,42	23,93	(100)	23,5	0,436	0,698	0,429	0,701	1,80	0,029
$T_s = 423$ К	23,12	23,90	(100)	24,2	0,444	0,664	0,429	0,701	1,71	0,029
$T_s = 523$ К	23,32	23,91	(100)	24,5	0,443	0,693	0,429	0,701	1,65	0,028
$T_s = 623$ К	23,29	23,88	(100)	24,8	0,444	0,701	0,429	0,701	1,62	0,028
$T_s = 723$ К	23,34	23,91	(100)	25,7	0,445	0,678	0,429	0,701	1,50	0,027

Робіт, присвячених вивченню структурних особливостей плівок CdSe та ZnSe, отриманих конденсацією у КЗО, відомо достатньо мало [97,102,104, 105-106,124]. У роботі [124] досліджені морфологія поверхні та структурні властивості плівок селеніду кадмію, нанесених на орієнтуючі підкладки з арсеніду галію. Встановлено, що плівки містять кубічну фазу, яка обумовлюється відповідним типом структури підкладки, на яку наносився напівпровідниковий матеріал. В роботі [104] наведені результати рентгеноструктурного аналізу, дослідження елементного складу та оптичних властивостей плівок ZnSe, нанесених при температурі $T_s = 473-673$ К на скляні підкладки. Було встановлено, що конденсати мали структуру стійкої кубічної модифікації з текстурою росту кристалів [111], про що свідчить збільшення інтенсивності дифракційного піка (111) порівняно з довідниковими даними. В [105] плівки селеніду цинку, з різною товщиною $d = (0,13-0,85)$ мкм, були отримані на скляні підкладки при сталій температурі

$T_s = 300$ К, та при різній швидкості конденсації $v = (0,11-1,29)$ нм/с. В результаті проведення досліджень морфології поверхні та структури шарів було встановлено, що при збільшенні їх товщини та швидкості нанесення збільшується розмір ОКР $L = (31,7-53,1)$ нм. Стала ґратки плівок, незалежно від товщини, була постійною та складала $a = 0,5672$ нм.

1.2.3. Оптичні та електричні характеристики плівок ZnSe та CdSe, отриманих вакуумним випаруванням

Оптичні властивості плівок ZnSe вивчалися в роботах [82,88-94,104,108], CdSe – в роботах [9,14,16,25,27,29,42-43,65,80,84-86,103,114,122] відповідно. Було встановлено, що вони значно залежать від структурних особливостей конденсації та умов їх отримання. Найбільш суттєвий вплив на оптичні властивості плівок здійснюють температури підкладки та випаровувача, їх післяростова термообробка.

У роботі [90] за спектрами пропускання та відбиття конденсатів ZnSe були розраховані оптична ширина Σ матеріалу, коефіцієнти відбиття та екстинкції. Далі був проведений аналіз вольт-амперних характеристик (ВАХ) плівок. В результаті проведених експериментів автори встановили, що отримані плівки були полікристалічними за структурою, ширина Σ матеріалу лежала в інтервалі $E_g = (2,60-2,72)$ еВ. Було виявлено зниження значення E_g при підвищенні температури конденсації плівок. Зменшення оптичної ширини Σ матеріалу пояснюється авторами збільшенням розмірів кристалітів та зменшенням рівня напружень всередині плівок. Аналіз ВАХ плівок ZnSe показав, що при низькій зовнішній нарузі перенесення носіїв струму описується омічним законом. При більших нарузах ВАХ є характерними для струмів, обмежених просторовим зарядом (СОПЗ).

В роботі [85] був проведений розрахунок оптичної ширини Σ плівок CdSe, отриманих методом вакуумного випарування на скляні підкладки, в залежності від умов отримання конденсатів та їх подальшого відпалу.

Температура нанесення плівок становила $T_s = 100, 200, 300$ К. Після нанесення конденсати протягом 30 хв були відпалені при наступних температурних режимах: $T_{відп} = 473, 573, 673$ К. В результаті проведених оптичних досліджень було встановлено, що до відпалу залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ (рис. 1.2) мали дві різні лінійні ділянки. Апроксимуючи їх на вісь абсцис, авторами були одержані два різні значення енергій. Більші значення отриманих величин ($E_{g2} = 1,83-1,87$ еВ) відповідають ширині ЗЗ матеріалу з урахуванням спін-орбітального розщеплення валентної зони. Менші значення $E_{g1} = (1,65-1,72)$ еВ добре узгоджуються з довідниковими даними про ширину ЗЗ CdSe.

В роботі [85] також був досліджений ефект впливу післяростового відпалу зразків на їх оптичні характеристики. В цьому випадку на $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ - залежностях також спостерігалися дві лінійні ділянки. Їх апроксимація дозволила одержати два різні інтервали енергій: $E_{g1} = 1,68$ еВ та $E_{g2} = (1,87-2,25)$ еВ, де конкретне значення визначалося умовами отримання конденсатів та температурою їх подальшого відпалу. За результатами досліджень автори дійшли висновку, що процес відпалу зразків не призводить до суттєвої зміни розмірів їх кристалітів, і, відповідно, оптичної ширини ЗЗ матеріалу E_{g1} . В той же час, значення E_{g2} збільшувалося до 2,25 еВ при збільшенні температури відпалу зразків.

В роботі [101] проведено дослідження впливу температури конденсації на морфологію поверхні, структурні та оптичні властивості плівок селеніду цинку, отриманих методом термічного випарування. Було встановлено, що

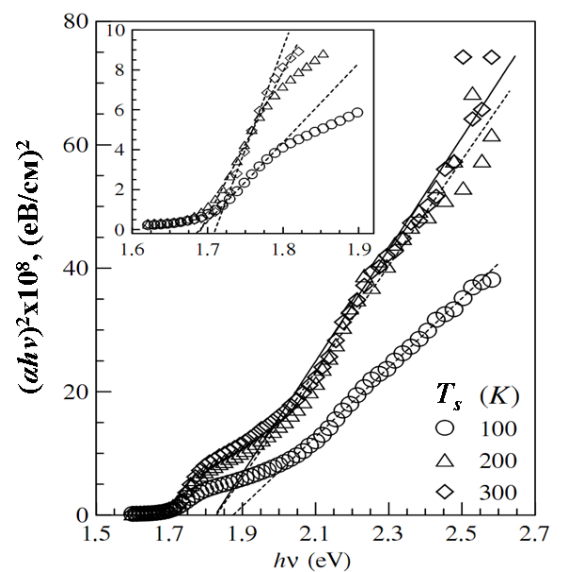


Рис.1.2. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ - залежності, що використані для визначення оптичної ширини ЗЗ плівок CdSe, отриманих при 100 К, та в подальшому відпалених (на вкладці) [85]

при нанесенні плівок ZnSe при температурі 200 К їх поверхня має шорсткий вигляд, розподіл зерен за розміром є негомогенним, а самі зерна мають нерівноосну форму. Розмір лежав в інтервалі $D = (30-300)$ нм. При подальшому відпалі нерівноосна форма зерен змінюється на більш округлу.

Для пояснення зміни механізму росту в плівках ZnSe при зміні температури підкладки та відпалу автори застосували зонну структурну модель (ЗСМ), запропоновану Мовчаном та Демчишиним [125]. Ця модель тлумачить структурні зміни в плівках при різних температурах підкладки зі застосуванням наступного відношення температур: T_s/T_m , де T_m - температура плавлення відповідного матеріалу. Використовуючи відповідне відношення та ЗСМ автори дійшли до висновку, що при $T_s = 200$ К механізм росту шарів відповідає зоні I в ЗСМ, отже, відповідно, кристаліти в плівках є дрібнодисперсними та мають витягнуту стовпчасту структуру. При підвищенні T_s до 548 К відбувається перехід між зонами I та II ЗСМ. Зерна в таких плівках мають складну стовпчасту структуру з непроникними межами зерен (зона II ЗСМ). В свою чергу, в зоні III має місце швидка поверхнева дифузія адатомів на поверхні підкладки, що веде до переміщення дислокацій і меж зерен, виникнення двійників, рекристалізації структури, росту зерен [125].

Дослідження оптичних особливостей плівок ZnSe авторами [101] показали, що на залежностях $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ спостерігалися дві різні лінійні ділянки, які відповідають різним енергіям (табл. 1.4, рис.1.3).

Таблиця 1.4

Значення енергій ЗЗ матеріалу тонких плівок ZnSe [101]

Зразок	$T_s = 200$ К		$T_s = 548$ К	
	E_{g1} , eВ	E_{g2} , eВ	E_{g1} , eВ	E_{g2} , eВ
невідпалений	2,60	3,02	2,64	3,04
$T_{відп} = 473$ К	2,62	2,92	2,63	3,02
$T_{відп} = 573$ К	2,64	2,88	2,63	2,98
$T_{відп} = 673$ К	2,66	2,82	2,63	2,92

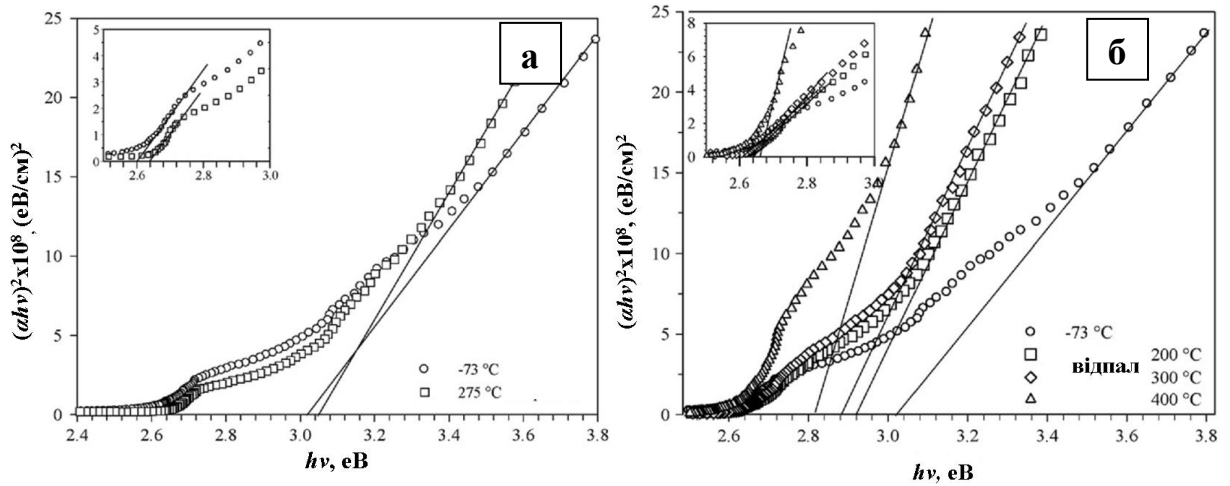


Рис.1.3. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ – залежності, що використані для визначення оптичної ширини 33 плівок ZnSe; наведені дані для плівок до (а) та після (б) відпалу [101]

Подібна присутність на залежностях $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ двох лінійних ділянок спостерігалася авторами [85] для гексагональних плівок CdSe, вона пояснювалася спін-орбітальним розщепленням валентної зони матеріалу. Аналогічна ситуація реалізується і в ZnSe зі структурою сфалериту. Спін-орбітальна взаємодія викликає розщеплення валентної зони цього матеріалу при $k = 0$.

Дослідження низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ) плівок CdSe проводились у [12,15,66,78]. У роботі [12] автори впроваджували в селеніду цинку з розчину домішки $\text{Cd}[\text{TEA}]^{2+}$, що, на їх думку, могло сприяти покращенню структурних та оптичних характеристик отриманих конденсатів. В результаті спостерігалось збільшення інтенсивності емісійних піків ФЛ при збільшенні концентрації введеного агента. Крім цього, у матеріалі спостерігалось збільшення E_g до значень рівних 1,89 eV.

У роботі [41] досліджувались плівки селеніду кадмію, отримані на орієнтуючих кремнієвих підкладках методом лазерної абляції. У спектрах ФЛ шарів спостерігалися емісійні лінії X_A при $E=1,830$ eV обумовлені вільним екситоном А-типу. Дана лінія збільшувала свою інтенсивність в плівках, отриманих при підвищених температурах підкладки. Емісійна лінія

при $E=1,784$ eV відповідала рекомбінації зв'язаних екситонів. При підвищенні T_s інтенсивність даної лінії швидко зменшувалась порівняно з лінією X_A .

В [66] автори досліджували спектри ФЛ тонких плівок селеніду кадмію, одержаних методом металоорганічного хімічного нанесення при кімнатній температурі. На рис. 1.4 наведені ці спектри зняті при температурі 82 К. В зразку *A* спостерігаються два яскраво виражені окремі піки інтенсивності. Більший з них відповідає міжзонній крайовій емісії гексагонального селеніду кадмію. Його позиція є дуже близькою до значення ширини ЗЗ матеріалу ($E_g = 1,82$ eV при 77 К). Положення емісійного піку *B* є дуже близьким до низькоенергетичного піку емісії.

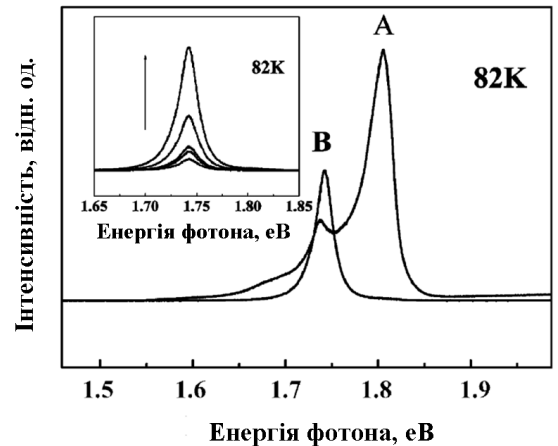


Рис.1.4. Спектри фотолюмінесценції плівок CdSe [66]

Раманівська спектроскопія, будучи неруйнівною, є перспективним методом аналізу вібраційних та мікроструктурних властивостей матеріалів, в тому числі і тих, що мають в своєму складі нанозерна. Кристалічна, аморфна або нанокристалічна природа плівок/кристалів може бути визначена шляхом дослідження вібраційного спектру ґратки. Положення піків раманівського спектру визначаються розпорядкуванням кристалічної структури матеріалу, розміром та формою кристалітів, розташованих у плівках.

Дослідження спектру раманівського розсіювання плівок ZnSe проводилися в роботах [89,98,108,126-128]. В [108] показано, що на раманівських спектрах від епітаксціальних плівок селеніду цинку, отриманих на підкладках з GaAs, орієнтованих в площині (111), спостерігаються піки інтенсивності при частотах 205, 253, 268, 291 cm^{-1} . Вони відповідають TO- та LO-повторенням ZnSe, TO-, LO- GaAs. В деяких зразках спостерігався пік

інтенсивності зі значенням раманівського зміщення 269 cm^{-1} , який, на думку авторів, відповідає фононно-плазмонному розсіюванню.

В роботі [89] методом раманівської спектроскопії проводилося дослідження плівок ZnSe, отриманих методом термічного випарування у вакуумі на скляних підкладках при температурі $T_s = 303, 483 \text{ K}$. На спектрах виявляються продольні (LO) та поперечні (TO) оптичні фононні повторення при частотах: $248,38$ та $203,02 \text{ cm}^{-1}$. Порівняння цих значень з даними, наведеними в довіднику для монокристалічного ZnSe (252 та 205 cm^{-1}), свідчить, що максимуми LO-повторень дещо зміщуються в сторону менших величин. Це свідчить про те, що в плівках присутні значні напруження. При збільшенні температури підкладки положення максимумів LO піків зміщується до значень $249,21 \text{ cm}^{-1}$. Це означає, що ефект напруження матеріалу поступово зникає при підвищенні температури конденсації плівок. Напівширина раманівських піків зменшувалася при підвищенні T_s (від $16,37$ до $8,59 \text{ cm}^{-1}$).

В роботі [127] проведено дослідження раманівських спектрів плівок селеніду кадмію, що наносилися на скляні підкладку, підігріті до температури $T_s = 423 \text{ K}$. Спектри, представлені в даній роботі, презентують яскраво виражену LO-фононну взаємодію, пік має типову асиметричну форму з вираженим низькочастотним дрейфом. Це можна пояснити двома основними причинами – присутністю дрібних кристалітів в конденсатах та поверхневими фононними репліками. Присутність нанорозмірних кристалітів у шарах підтверджується даними атомно-силової мікроскопії. Проведені дослідження свідчать також про наявність трьох типів фононного розсіювання у матеріалі – продольного оптичного (TO), поперечного оптичного (LO) та поперечного акустичного (2TA), відповідні піки мали частоти: TO = $205,3\text{-}200,8 \text{ cm}^{-1}$; LO = $247,2\text{-}245,1 \text{ cm}^{-1}$; 2TA = $140,8\text{-}139,5 \text{ cm}^{-1}$.

1.3. Приладові структури на основі сполук CdSe та ZnSe

1.3.1. Основні області приладового використання халькогенідів кадмію та цинку

Зростаючий інтерес до сполук A_2B_6 пояснюється унікальними фізичними властивостями цих матеріалів, що дозволяє використовувати їх у різних приладах оптики, акустики, електроніки, оптоелектроніки, ядерної фізики та ін. [3,6]. Діапазон зміни фізичних властивостей бінарних сполук та їх твердих розчинів має таке широке значення, що на їх основі можливе виготовлення широкого ряду мікроелектронних приладів.

Плівки ZnSe набули широкого використання як альтернативний до CdS шар оптичного вікна у СЕ на основі халькопідитних сполук $CuInSe_2$ (CIS), $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) [4-5]. Незважаючи на те, що фотоперетворювачі на базі гетеросистем ZnO/CdS/CIGS поки що мають більш високу ефективність ($\eta=19,9\%$), світові виробники в останній час, надають перевагу саме СЕ з вікнами на основі плівок селеніду цинку. Це пов'язано з тим, що ці матеріали не містять у своєму складі «важкого» металу кадмію («Cd-free»), а відповідні фотоперетворювачі є більш чутливими до короткохвильового світла, що збільшує їх квантову ефективність. Найкращий ККД СЕ на основі структури ZnO/CBD-ZnS/CIGS на даний момент становить 18,6% (CBD-ZnSe/CIGS – 15,7%) [129], що є величиною співрозмірною з отриманою для приладів з буферним шаром CdS.

Завдяки великій ширині ЗЗ шари ZnSe також достатньо часто застосовуються як бар'єрний матеріал при створенні широкого спектру низькорозмірних структур (квантових точок, квантових ям, надґраток) на основі сполук A_2B_6 або інших напівпровідників [18,26,99]. Велику увагу привертають люмінесцентні властивості цього матеріалу. З використанням широкозонних сполук, в тому числі ZnSe, у наш час створені інжекційні світлодіоди з відтворювальними характеристиками, які випромінюють у

різних областях спектру [130-135].

Останнім часом велику увагу дослідники приділяють створенню сцинтиляційних детекторів на основі багат шарових структур $p\text{-ZnTe} - n\text{-ZnSe(Te)}$ та $n\text{-CdSe} - p\text{-ZnTe} - \text{ZnSe(Te)}$ [130]. У таких системах сцинтилятором виступає монокристал ZnSe(Te) , а ГП виконаний у вигляді плівкової структури. Особливістю даних структур є те, що область фоточутливості ГП $n\text{-CdSe}/p\text{-ZnTe}$ добре узгоджена з положенням максимуму люмінесценції сцинтилятора, що суттєво підвищує ефективність детектора.

Завдяки своїй високій фоточутливості селенід кадмію використовується як матеріал фотопровідних пристроїв [2], тонкоплівкових транзисторів [32], детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання [22,33], фотоелектрохімічних комірок [7,27], світлодіодів синьо-зеленої ділянки спектру [23]. Цей матеріал має оптимальну ширину ЗЗ для використання як перший елемент тандемних фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії разом з СЕ на основі шарів CIGS (другий елемент перетворювача).

Селенід цинку є одним з основних матеріалів, що використовується для створення короткохвильових оптоелектронних пристроїв [136], особливо при виготовленні світлодіодів ультрафіолетової ділянки спектру [90] тощо.

1.3.2. Основні процеси, які відбуваються у приладах з поглинанням світлового випромінювання

У великій кількості приладів на базі напівпровідників використовується зміна властивостей матеріалів під дією різного роду випромінювань. При роботі СЕ, фотодетекторів, детекторів жорсткого випромінювання відбуваються наступні фізичні процеси [19,36]:

1. Генерація електронно-діркових пар під дією випромінювання;
2. Дифузія неосновних генерованих носіїв до $p\text{-}n$ переходу або ГП;
3. Розділення носіїв заряду електричним переходом;
4. Збирання носіїв омичними контактами.

Кількість електронно-діркових пар, що генеруються у матеріалі, визначається його шириною \mathbb{Z} , характером міжзонних переходів (прямі або непрямі), коефіцієнтами поглинання та відбиття світла від поверхні зразка, товщиною шару тощо. При дифузії фотогенерованих носіїв у напрямі бар'єру розділення присутні їх втрати у результаті поверхневої та об'ємної рекомбінацій.

Однією з причин зниження ефективності фотоактивних приладів є втрати носіїв при їх збиранні омичними контактами, внаслідок існування послідовного та шунтуючого опорів приладу [137]. Шунтуючий опір у еквівалентну схему приладу вводиться для врахування струмів, обумовлених присутністю у матеріалі поверхневого шару зі зміненими властивостями, меж зерен тощо. Послідовний опір приладової структури звичайно складається з опору напівпровідникових шарів, опору розтікання, і опору контакту метал-напівпровідник. Опір розтікання можна зменшити, використовуючи не орієнтуючі скляні підкладки з підшаром високопровідного, прозорого для випромінювання матеріалу (In_2O_3 , SnO_2 , ITO , ZnO , Cd_2SnO_4 та ін) [19]. Послідовний опір СЕ на основі ГП, розглянутих у роботі, складається з опору поглинального шару CdSe та матеріалу оптичного вікна (ZnSe , ZnTe). Щоб його знизити, звичайно зменшують товщину віконних шарів до (100-200) нм та, шляхом легування, зменшують опір поглинального шару селеніду кадмію [36].

1.4. Властивості ГП з шарами ZnSe та CdSe

1.4.1. Властивості ГП CdSe -інша сполука A_2B_6

ГП називають контакт двох напівпровідників, які відрізняються один від одного структурними та електрофізичними параметрами, такими, як: кристалічна структура, ширина \mathbb{Z} , електронна спорідненість, діелектрична стала, ефективна маса електронів та дірок тощо. Внаслідок цього

експериментальне дослідження ГП та їх теоретичний опис є набагато складнішими, ніж звичайних p - n -переходів.

ВАХ ідеального p - n -переходу описується дифузійною моделлю або моделлю Андерсона [138]. Дана модель нехтує присутністю зарядів на межі розділу напівпровідників, обумовлених приповерхневими станами. У цьому випадку теорія зарядоперенесення через ГП являє собою узагальнення теорії перенесення струму через гомо перехід.

Хоча модель Андерсона звичайно використовується для побудови енергетичних діаграм анізотипних ГП, залежність струму від напруги та температури реальних структур ця модель описує погано. Крім того, експериментальні значення струму через двошарову структуру виявляються набагато меншими, ніж отримані з використанням типової теоретичної моделі.

Для опису механізму перенесення струму через ГП в наш час, крім моделі Андерсона запропоновано декілька інших фізичних моделей: емісійну, рекомбінаційну, емісійно-рекомбінаційну, тунельну і тунельно-рекомбінаційну. Відповідно, всі струми, що протікають через перехід [139], поділяють на теплові і нетеплові.

Важливою особливістю дифузійної, емісійної та емісійно-рекомбінаційної моделей є те, що вони приводять до однакового виразу, що описує ВАХ ГП. Цей вираз не відрізняється від того, що описує ВАХ гомопереходів, і має вигляд [140]:

$$I = I_d - I_c = I_0 \left[\exp\left(\pm \frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right], \quad (1.3)$$

де

$$I_0 = I_{00} \exp\left(-\frac{eU_{k0}}{AkT}\right). \quad (1.4)$$

де I_0 – струм насичення ГП;

e – заряд електрона;

U – зовнішня напруга, прикладена до p - n -переходу;

A – діодний коефіцієнт (коефіцієнт ідеальності переходу);

I_{00} – константа, яка не залежить від температури;

U_{k0} – висота потенційного бар'єру на переході при відсутності зовнішньої напруги.

У виразі (1.3) знак плюс відповідає прямій гілці ВАХ, мінус – зворотній. Механізм струмоперенесення визначає величину діодного коефіцієнта та струму насичення. Сам механізм зарядоперенесення через міжфазну границю визначається присутністю приповерхневих станів, видом зонної діаграми, ступенем легування плівок та ін. [140].

Для пояснення особливостей проходження струму через деякі реальні ГП з великою концентрацією приповерхневих станів на гетеромежі була запропонована модель, яка враховує наявність на ній тонкого шару речовини зі спотвореною кристалічною решіткою та високою швидкістю рекомбінації носіїв заряду [140]. Відповідно, електрони та дірки досягають локалізованих станів на даній межі за допомогою тунелювання з енергетичних зон матеріалів гетеропари. Фактично, в моделі, яка отримала назву тунельно-рекомбінаційної, ГП являє собою два послідовно з'єднані контакти метал – напівпровідник [140].

У цьому випадку зарядоперенесення через ГП визначається процесами, які не залежать від температури вимірювання. Відповідна ВАХ може бути записана у вигляді

$$I = I_0 [\exp(\pm \alpha U) - 1], \quad (1.5)$$

де

$$I_0 = I_{00} \exp(\beta T). \quad (1.6)$$

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

ГП, утворені сполуками A_2B_6 , досліджуються більше 40 років. В основному, вивчені структури, де на монокристалічну підкладку з однієї сполуки нанесена епітаксіальна плівка іншої [141]. Основні характеристики ГП, що містять у своєму складі сполуки CdS, ZnTe, ZnSe наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

ГП на основі плівок CdSe та ZnSe та деякі їх характеристики

Гетероперехід	Невідп. граток, %	Метод виготовлення	Структура плівок	Літ-ра
CdS-CdSe	4,0	нанесення CdSe на кристал CdS	полікристалічна	[142]
ZnSe-CdTe	14,0	нанесення ZnSe у вакуумі на кристал CdTe	полікристалічна текстурована	[143]
ZnSe-Cd _{0,4} Zn _{0,6} Te	7,5	нанесення ZnSe у вакуумі на кристал Cd _{0,4} Zn _{0,6} Te	полікристалічна текстурована	[144]
ZnSe-CdSe	6,8	одночасне вакуумне нанесення ZnSe та CdSe	плавний полікристалічний перехід	[145]
		послідовне нанесення ZnSe та CdSe	плавні та різкі полікристалічні переходи	[146]
CdSe-ZnTe	6,0	послідовне нанесення ZnTe та CdSe	полікристалічна	[147]
ZnSe-ZnTe	7,0	вакуумне нанесення ZnSe на кристал ZnTe	полікристалічна	[146,147]
		вакуумна епітаксія ZnSe і ZnTe	мозаїчна	[147]
ZnTe-CdSe	0,2	епітаксія з газової фази CdSe на кристал ZnTe	монокристалічна	[145,147]
		вакуумне нанесення CdSe на кристал ZnTe	полікристалічна	[146]

Із таблиці видно, що найбільш дослідженими є ГП «кристал-плівка», при цьому найбільш якісні епітаксіальні шари отримуються при використанні газотранспортних методів. Тільки пара ZnTe-CdSe створює перехід з межею розділу, близькою до ідеальної, в інших випадках відмінність параметрів кристалічних граток сполук складає декілька відсотків, і тому властивості ГП визначаються приповерхневими дислокаціями невідповідності та створеними ними зарядженими центрами.

Для з'ясування механізму проходження струму через ГП, необхідно вивчити його електричні властивості в широкому інтервалі температур, що, на даний момент, зроблено не в повній мірі. Одним з найбільш досліджених на даний час є ГП ZnTe/ZnSe. Такий вибір пояснюється досить добрими люмінесцентними властивостями обох матеріалів та можливістю отримання на їх основі високоефективних світловипромінювальних діодів синьої та зеленої областей спектру. Ці ГП отримувалися та досліджувалися в [146-147].

Великий інтерес як для дослідження фізичних процесів на гетеромежі, так і для подальшого практичного використання має ГП ZnTe/CdSe, оскільки невідповідність ґраток сполук у даній парі складає 0,2 % [139,142-143]. Матеріали даної гетеросистеми є широкозонними, що робить перспективним її використання в якості джерела випромінювання у видимій області. Вивчення ВАХ ГП *p*-ZnTe/*n*-CdSe свідчить про дифузійний механізм перенесення струму через структуру при малих напругах зміщення, та рекомбінаційний – при більших. При кімнатній температурі коефіцієнт ідеальності ГП дорівнює $A = 1,68-2,04$ в області дифузії носіїв заряду та $A = 2,73-3,41$ при їх рекомбінації [141].

У ГП ZnTe/CdSe область спектральної чутливості обмежена енергіями фотонів, які є близькими до ширини забороненої зони обох шарів [139]. Підбір товщини матеріалів, що створюють ГП, дозволяє отримати спектральні характеристики фото-ЕРС з рівномірною чутливістю від 0,55 до 0,75 мкВ при кімнатній температурі [139]. При зниженні температури до 77 К форма кривої фотовідгуку змінюється. Фоточутливість зменшується в довгохвильовій області та збільшується при енергіях фотонів, що збуджують електронно-діркові пари в області енергій, близькій до ширини ЗЗ ZnTe. Даний ефект пояснюється тим, що при кімнатній температурі товщина шару об'ємного заряду є приблизно однаковою за всією товщиною *p-n*-переходу. При зменшенні температури від кімнатної до температури рідкого азоту концентрація дірок в телуриді цинку зменшується більше ніж на 4 порядки, в той час як в селеніді кадмію, – тільки в 10 разів. В результаті цього при даній

температурі відбувається перерозподіл об'ємного заряду та більш ефективно розділення електронно-діркових пар в телуриді цинку.

ВАХ ГП ZnTe/CdSe можуть бути описані наступним виразом:

$$I = I_s \exp\left[\frac{e(V - IR_s)}{\eta kT}\right] - I_f. \quad (1.7)$$

де I_s - темновий струм насичення;

I_f – фотострум;

R_s – послідовний опір переходу.

На відміну від гомопереходів на експериментальних кривих від ГП [142], не спостерігається паралельного зміщення світлового зворотнього струму в порівнянні з темновим, прямі гілки темної та світлової ВАХ перетинаються. Ці особливості пов'язані з фотопровідністю CdSe. Крім того, швидке зростання прямого струму при освітленні зумовлене фотоінжекцією електронів в ZnTe. Якщо в темряві, внаслідок різниці бар'єрів для дірок та електронів, струм є в основному дірковим, то при освітленні з'являється і електронна складова [19].

При кімнатній температурі на ГП ZnTe/CdSe ЕРС холостого ходу при сонячному освітленні складає 0,8 В. При опроміненні неодимовим лазером з малою інтенсивністю пучка значення V_{xx} , та його залежність від рівня збудження не відрізняються від аналогічних залежностей, отриманих при звичайному освітленні [19].

1.4.2. Моделювання характеристик СЕ на основі ГП: основні підходи та принципи

Комп'ютерне моделювання основних фізичних процесів, які відбуваються в тонкоплівкових СЕ, привертає особливу увагу дослідників ще з початку 80-х років ХХ століття. Для моделювання роботи фотоперетворювачів, розрахунку їх оптичних та електрофізичних

характеристик використовується достатньо велика кількість експериментальних моделей. Однак, інтерпретація отриманих при їх використанні результатів дуже часто є досить важкою. Тривимірне числове моделювання в наш час широко використовується також для попереднього проектування СЕ та їх тестування.

Ідеальний програмний пакет, призначений для моделювання роботи тонкоплівкових СЕ, повинен відповідати наступним критеріям:

- мати можливість моделювання процесів у багат шарових структур;
- можливість моделювання процесів у СЕ з шарами, ширина ЗЗ яких є більшою 3 еВ;
- врахувати рекомбінацію генерованих носіїв заряду на глибоких рівнях в об'ємі матеріалу та на поверхні;
- можливість розділення енергетичних зон на складові частини;
- можливість моделювання основних електричних характеристик СЕ як функції від часу;
- мати велику швидкість моделювання фізичних процесів та легкість в користуванні.

Мінімальна кількість шарів СЕ, з якими спроможний працювати прийнятний для використання пакет моделювання, повинна складати не менше 6; повинна бути передбачена можливість моделювання не лише темнових і світлових ВАХ, а і інших залежностей, наприклад, квантового виходу, частотно-ємнісних залежностей тощо [148].

Порівняльні характеристики деяких основних програмних пакетів, які використовуються для моделювання фізичних процесів у СЕ на основі ГП, наведені в табл. 1.6.

Основний інструмент, яким користувач оперує у відмічених програмних продуктах, є так звана «активна» панель, в якій дослідник встановлює початкові (стартові) параметри для моделювання: робочу температуру, діапазон напруги, частоту, тип випромінювання тощо. Далі, після введення стартових параметрів, ще одним необхідним інструментом для

Таблиця 1.6

Порівняльні характеристики програм для моделювання фізичних процесів у СЕ [129]

	AMPS	SCAPS	ASA	PC1D
Макс. кільк. шарів	30	7	необмежена	5
Побудова зонних діаграм	Враховується модель Андерсона			
Розділення енергетичних зон	ні	ні	так	ні
Глибокі стани в ЗЗ	50	3	4	без заряду
Глибокі поверхневі стани	ні	так	ні	ні
Багатопрофільне моделювання	ні	так	так	короткочасно
Числове наближення	враховується			
Швидкість	мала	висока	дуже висока	дуже висока
Інтерактивність	задовільна	добра	відсутня	добра

моделювання, є «активний перелік розрахункових залежностей», який дозволяє отримувати ВАХ, частотно-ємнісні характеристики, залежності «квантовий вихід – довжина хвилі (енергія фотона)» та ін.

Кожен з програмних пакетів, наведених у таблиці 1.6 має як свої переваги так і недоліки, однак одним з найбільш привабливих з них є програмний пакет SCAPS. Його особливістю є те, що основні параметри симуляції (моделювання) можуть бути скриптовані користувачем власноручно, що дозволяє оптимізувати пакет програм під певні, більш вузьконаправлені задачі, які в результаті будуть розв'язуватися більш ефективно.

Однією з особливостей програмного пакету SCAPS також є можливість збереження результатів моделювання в форматі ASCII, що дає змогу їх подальшої обробки в інших програмних пакетах без використання зовнішніх інтерпретаторів [129]. Цей програмний продукт має ще ряд переваг перед

іншими, що обумовило його широке використання. Деякі основні конструктивні особливості програмного пакету SCAPS-1D наведені нижче:

1. Можливість розділення рівнів Фермі – необхідні показники для визначення електростатичного потенціалу та положення рівнів Фермі можуть бути відредаговані користувачем;

2. При наявності значних відхилень в розрахунках дані виводяться на екран у вигляді, який дозволяє спостерігати всі розраховані точки;

3. Можливість освітлення ГП як з фронтальної, так і з тильної сторони;

4. Основні параметри СЕ визначаються методом інтерполяції з розрахованих раніше ВАХ;

5. Можливість виведення результатів як в лінійному, так і в логарифмічному масштабах;

6. Можливість збереження числових даних моделювання та подальшої їх обробки в інших утилітах, наприклад Microsoft Excel.

Програмний пакет SCAPS у наш час широко використовується, перш за все, для моделювання основних характеристик СЕ на основі ГП CdS/CdTe [149-155].

Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел свідчить, що плівки CdSe та ZnSe, та ГП на їх основі знайшли широке застосування в багатьох галузях мікро- та оптоелектроніки. Наприклад, селенід кадмію може бути використаний як поглинаючий шар тандемних СЕ, в той же час, завдяки своїй значній оптичній ширині ЗЗ ($E_g = 2,71$ eV) селенід цинку має перспективу використання як віконний шар фотоперетворювачів на основі ГП. Важливим з екологічної точки зору є те, що селенід цинку не містить у своєму складі важкого металу – кадмію.

1. Разом з тим, до структури тонких полікристалічних плівок CdSe та ZnSe, які можуть бути використані як складові в реальних приладах,

пред'являються досить жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну структуру з низьким рівнем макро- та мікродеформацій, ДП, двійників та дислокацій.

2. Структурно досконалі шари даних сполук, завдяки можливості проводити процес нанесення плівок в умовах, максимально наближених до термодинамічно рівноважних, дозволяє отримувати методом термічного вакуумного випарування в КЗО. Аналіз літератури свідчить, що структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості тонких плівок CdSe та ZnSe, отриманих даним методом, та їх залежність від фізико-технологічних умов отримання, вичені недостатньо.

3. Ще в меншій мірі вивчені властивості ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$, $n\text{-ZnSe}/n\text{-CdSe}$, які можуть знайти широке використання у мікроелектроніці та геліоенергетиці. Не вивчені структурні особливості таких ГП, механізми струмоперенесення через них.

4. ГП на основі сполук CdSe, ZnSe можуть бути використані як сонячні елементи, однак отримання приладів з високою ефективністю неможливе без оптимізації їх конструкційних параметрів, проте подібні роботи у світі відсутні.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіз літературних даних визначив наступні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Виявити вплив фізико-технологічних умов отримання на структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок селенідів кадмію та цинку. Для цього потрібно було:

- розробити методику отримання плівок CdSe та ZnSe з відтворюваними характеристиками методом термічного випарування у квазізамкненому об'ємі;

- дослідити структурні та субструктурні особливості плівок, в залежності від режимів їх нанесення;

- дослідити оптичні та люмінесцентні властивості плівок, а саме: визначити ширину забороненої зони матеріалів, коефіцієнти екстинкції, заломлення, оптичні діелектричні сталі, проаналізувати спектри раманівського розсіювання тощо;

- встановити кореляцію між оптичними та структурними і субструктурними особливостями плівок;

- визначити оптимальні умови нанесення плівок халькогенідів з властивостями, необхідними для їх використання як базових шарів реальних приладів мікроелектроніки та геліоенергетики;

2. Провести дослідження електрофізичних характеристик ГП ZnTe/CdSe в залежності від умов отримання шарів халькогенідів:

- провести комплексне дослідження структурних та субструктурних властивостей окремих шарів даної гетеросистеми;

- дослідити електрофізичні характеристики ГП та визначити механізми зарядоперенесення у структурах;

- визначити умови отримання ГП ZnTe/CdSe з оптимальними для їх подальшого практичного застосування у геліоенергетиці та

мікроелектроніці характеристиками;

- провести моделювання темнових та світлових ВАХ СЕ на основі ГП ZnSe/CdSe та ZnTe/CdSe з використанням програмного пакету SCAPS-1D та визначити їх основні характеристики (напругу холостого ходу, струм короткого замикання, ККД, коефіцієнт заповнення і т.ін.);
- розрахувати оптичні втрати світла в допоміжних та віконних шарах СЕ на основі ГП з метою їх мінімізації.

Для проведення описаних досліджень були застосовані експериментальні та теоретичні методики, які розглянуті у даному розділі.

2.1 Обладнання та методика одержання плівок CdSe та ZnSe

Плівки селенідів кадмію та цинку наносилися у вакуумній установці ВУП-5М (ВАТ “Selmi”, м. Суми) при тиску залишкових газів не більше, ніж $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Необхідність отримання шарів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро- і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у КЗО. Даний метод дозволяє наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Одночасно можливе отримання конденсатів, близьких за своїм складом до стехіометричних [141]. Окрім цього, в процесі конденсації в КЗО підтримується досить високий тиск пари компонентів сполук, який суттєво перевищує тиск залишкових газів в вакуумній камері, що сприяє значному зменшенню забруднення плівок атомами цих газів [103].

Схема пристрою, що використовувався для отримання плівок CdSe та ZnSe, наведена на рис. 2.1.

Основним елементом пристрою є керамічний циліндр, який, власне, і виконує роль КЗО, саме в ньому відбувається випарування та конденсація плівок селенідів кадмію та цинку (1, 2). В його нижній частині розташовані випарники (14), які виконані у вигляді вольфрамової або молібденової

стрічки. Вибір матеріалу випарника зумовлений високими температурами випаровування шихти халькогенідів. Для забезпечення умов нанесення шарів, близьких до термодинамічної рівноваги, та для запобігання конденсації пари компонентів халькогеніду на стінки, керамічний циліндр огорнутий нагрівальними елементами (3, 4). Температура стінок підібрана таким чином, що конденсація матеріалу на них не відбувається. Для термоізоляції випарника застосовані теплові екрани (5-7). До верхньої частини випарного відсіку притискується тримач з підкладкою (11), всередині якого знаходиться нагрівальний елемент (12). Для забезпечення контролю за температурою випарника та підкладки використовуються хромель-алюмелеві термопари (8-10), сигнал від яких надходить до універсальних мультиметрів типу АРРА, якими і фіксувалися вищезазначені температури. Для підтримання постійної температури підкладки під час нанесення плівок був використаний одноканальний ПД-регулятор «ОВЕН ТРМ-10».

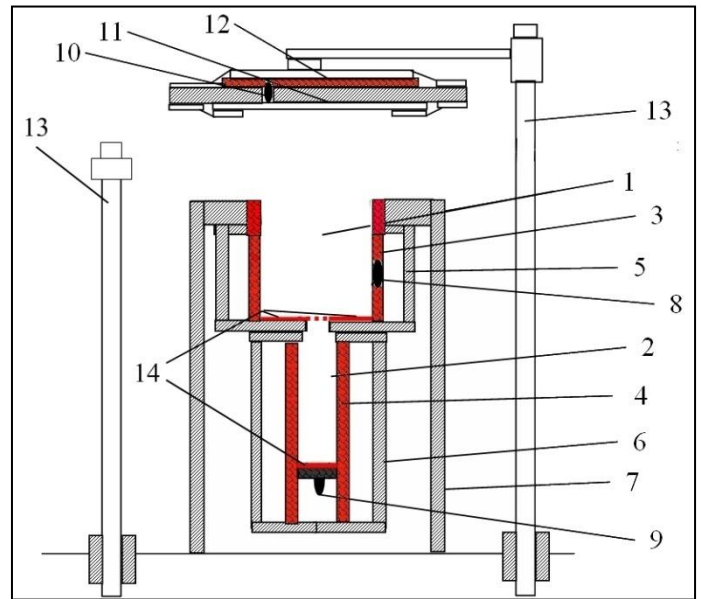


Рис. 2.1. Схема пристрою для синтезу плівок CdSe та ZnSe у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівачі стінок; 5-7 – теплові екрани; 8-10 – термопари; 11 – підкладка; 12 – нагрівник підкладки; 13 – штативи; 14 – нагрівальні елементи випарника [140].

Плівки халькогенідів кадмію і цинку отримувалися за наступних умов: CdSe – $T_e = 973$ К; $T_s = 373-873$ К; час випарування $t = 7-10$ хв; ZnSe – $T_e = 1073$ К; $T_s = 373-973$ К; час випарування $t = 10-15$ хв. Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалось у вакуумі. Нанесення плівок селенідів кадмію та цинку проводилося на різні типи неорієнтованих підкладок (ситал,

скло, скло з нанесеним шаром ІТО). Для проведення електрофізичних досліджень використовувалась наступна методика отримання зразків: на скляну підкладку з шаром ІТО конденсувалася плівка досліджуваної сполуки, на яку методом термічного випарування з використанням змінних масок наносилися контакти. Як матеріал омичного контакту до n -CdSe та n -ZnSe використовувався індій.

Методика отримання гетеросистем CdSe/ZnTe була наступною: на підкладку зі струмопровідним підшаром ІТО наносився шар телуриду цинку ($T_e = (1063-1083 \text{ К}) \text{ К}$; $T_s = (943-993 \text{ К}) \text{ К}$). За цих температурних умов механізм росту плівки був стовпчастим. Товщина підшару складала $d = (0,8-1,7) \text{ мкм}$. Далі на підшар телуриду цинку, який виконував роль віконного матеріалу, наносився більш товстий ($d = (2-5) \text{ мкм}$) шар селеніду кадмію ($T_e = (953-983) \text{ К}$; $T_s = (823-873 \text{ К}) \text{ К}$). Такі температурні режими дозволяють отримати структурно досконалі плівки CdSe. У подальшому на плівку CdSe та підшар ІТО методом термічного випарування наносилися струмознімальні контакти з індію. У ряді випадків досліджувалися зразки зі зворотним чередуванням шарів.

2.2 Методики вивчення структурних особливостей плівок

2.2.1 Дослідження морфології поверхні зразків

Морфологія поверхні плівок досліджувалася методами оптичної (МІМ-6) та растрової (РЕММА-102) мікроскопії. Середній розмір зерен D в шарах визначався методом Джефріса за формулою $D = k_0 \sqrt{S / M^{-2} n_z}$, де k_0 – коефіцієнт форми зерна; S – площа ділянки на мікрознімку; M – збільшення; n_z – кількість зерен на обраній ділянці. Крім цього, у ряді випадків будувалися гістограми розподілу зерен за розміром, що дозволяло більш детально оцінити їх усереднений розмір та морфологічні особливості досліджуваних плівок. Механізм росту та товщина плівок d визначалися

методом фрактографії шляхом фотографування сколу плівки. При дослідженні конденсатів з товщиною $d < (1-1,5)$ мкм застосовувався інтерференційний мікроскоп МП-4.

2.2.2 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження плівок CdSe та ZnSe були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом-Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок CdSe – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку ZnSe – на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [156].

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харріса [156-159]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полюсна густина визначалась за наступною формулою:

$$C_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.1)$$

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

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Далі будувалися залежності $C_i - (hkl)_i$ та $C_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) , тобто, індекси Міллера. Ці

кути розраховувався для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [157]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення C_i .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}, \quad (2.2)$$

В якості еталону неструктурованого зразка використовувалася відпалена шихта CdSe та ZnSe.

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази та a кубічної проводився по положенню $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.3)$$

де λ - довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.4)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.5)$$

де відношення c/a вважалося сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$.

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі-Джея у відповідності з методикою [158].

При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2\cos^2\theta(1/\sin(\theta)+1/\theta)$ та $a(c) - \cos^2\theta$.

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок CdSe використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.4)-(2.5) для кожної дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки a та c відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною $(a/c, c/a)$ є мінімальним. Потім з графіків $a(c) - 1/2\cos^2\theta(1/\sin(\theta)+1/\theta)$ знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки a та c і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення c/a (a/c) використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.4) та (2.5). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки отримані значення a , c та c/a не переставали змінюватися.

2.2.3. Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у плівках сполук CdSe та ZnSe за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [140]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, 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 ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [159].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок халькогенідів

зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку CdSe проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)-(200), (101)-(202) та (002)-(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)-(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)-(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21° для площин (002)-(105)).

У випадку плівок ZnSe розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згортокою [140]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.6)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16t g^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.7)$$

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

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

B , b , β – виміряне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Згідно з [159], за величиною мікродеформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках халькогенідів.

Усереднена густина дислокацій, що утворюють межі блоків, може бути визначена за наступного співвідношення:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.8)$$

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

У випадку, коли дислокації розташовані переважно всередині субзерен, густину дислокацій можна отримати з виразу:

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.9)$$

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

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.8), (2.9) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_ε .

Деякий інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [140]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.10)$$

Таким чином, співвідношення (2.8) – (2.10) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: вилучення фону, згладжування, розділення K_α дублету – проводилися з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN.

2.3 Методики дослідження оптичних властивостей плівок CdSe та ZnSe

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок селенідів кадмію та цинку проводилися на спектрофотометрі СФ-26 в наступних діапазонах довжин хвиль: CdSe – $\lambda = (300-900)$ нм; ZnSe – $\lambda = (300-600)$ нм. Була використана двопроменева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорої скляної підкладки [104]. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась приставка ПЗО-2. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [94]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.11)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [96]

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + \left((1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.12)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right). \quad (2.13)$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g селеніду кадмію та цинку нами було використане наступне співвідношення, справедливе для

прямоzonних матеріалів [160]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.14)$$

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

$h\nu$ – енергія оптичних квантів.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину забороненої зони напівпровідника.

За спектрами відбиття світла $R(\lambda)$, в області слабого поглинання випромінювання були розраховані спектри заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$ плівок CdSe та ZnSe. Загальновідомо, що ці коефіцієнти пов'язані між собою формулою Френеля [160]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.15)$$

де $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$.

Розрахувавши спектральні залежності k , можна знайти відповідні залежності $n(\lambda)$:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}. \quad (2.16)$$

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції можна визначити реальну ε_1 та уявну ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок за наступними співвідношеннями:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (2.17)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (2.18)$$

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

Розрахунок оптичних констант матеріалу був проведений за допомогою програмного середовища Maple 7 [140].

Низькотемпературні дослідження плівок селеніду кадмію при $T = 4,7$ К, спектрів фотолюмінесценції в спектральній області 350-850 нм проводилися з використанням світлосильного спектрометра СДЛ-1 при збудженні аргоновим лазером ($\lambda = 488,8$ нм), а також гелієвого кріостату, забезпеченого системою регулювання і підтримання температури «УТРЕКС» [161].

При інтерпретації спектрів ФЛ вважалося, що випромінювання виникало в результаті переходу електронів з зони провідності чи мілких донорних рівнів на акцепторні рівні та глибокі локалізовані центри у ЗЗ матеріалу. Тоді енергії активації відповідних процесів можуть бути визначені з використанням виразу

$$\Delta E = h\nu = E_g - E_i = E_g - (E_a + E_d), \quad (2.19)$$

де E_a, E_d - енергії залягання донорних і акцепторних рівнів у ЗЗ матеріалу.

Дослідження раманівської спектроскопії проводились за допомогою спектрофотометра TRIAX 550 (1800 зміщень/мм) при кімнатній температурі (297 К). В якості джерела випромінювання використовувався лазер на основі кадмію-гелію, довжина хвилі якого складала 441,6 нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем слугував рідкий водень. Спектр кожної отриманої плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Детальна схема установки для дослідження спектру раманівського розсіювання показана на рисунку 2.2.

Довгохвильові фільтри використовувалися для відсікання спектру релєївського розсіювання світла.

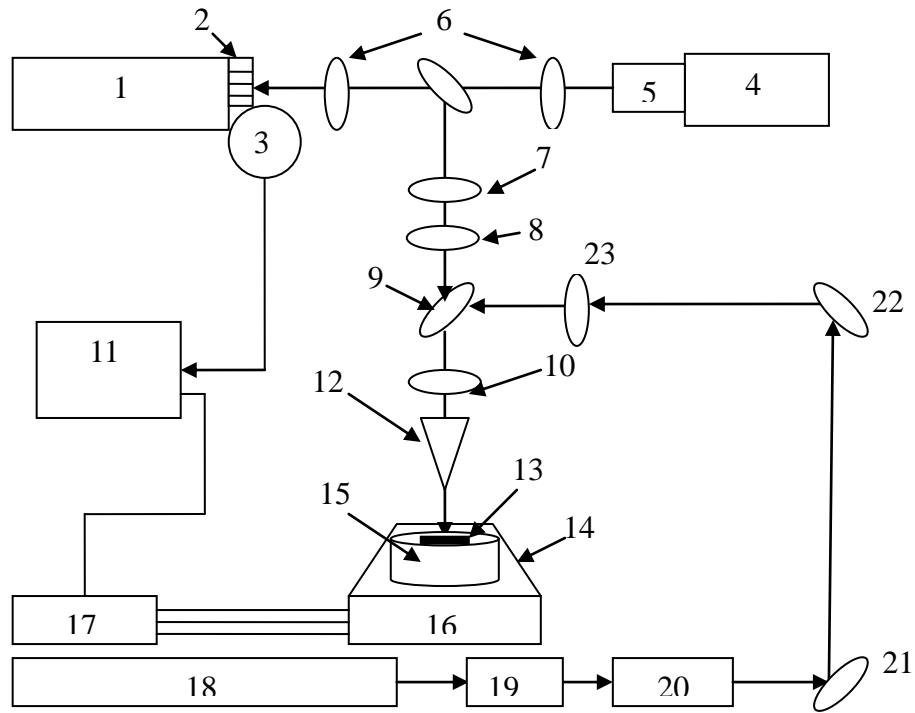


Рис. 2.2. Схема дослідження спектру раманівського розсіювання з використанням He/Ne лазера: 1 – спектрометр; 2 – крайовий фільтр; 3 – детектор раманівського спектру; 4 – улювлююча камера; 5 – лінзи збільшення; 6 – система призми; 7, 10 – $\lambda/2$ - пластина; 8 – аналізатор; 9 – світлорозподільник; 11 – зовнішній реєстратор; 12 – об’єктивна лінза; 13 – досліджуваний зразок; 14 – фіксатор висоти зразка; 15 – мікродвигун для обертання зразка за двома площинами; 16 – фіксатор положення зразка в X-Y – площинах; 17 – контроллер руху; 18 – система випромінювання (лазер); 19 – монохроматор; 20 – просторовий фільтр; 21, 22 – призми, 23 – поляризатор.

Для більш точного визначення положення раманівських піків в подальшому застосовувалося диференціювання функції інтенсивність-раманівське зміщення.

2.4 Методика врахування оптичних втрат в допоміжних шарах тонкоплівкових сонячних елементів

В наш час серед різних конструкцій тонкоплівкових СЕ на основі ГП найбільшу ефективність демонструють прилади типу «superstrate», оскільки вони мають ряд переваг, порівняно з конструкцією «substrate» [3]. СЕ такого типу представляють собою багат шарову структуру, що містить підкладку (скло), фронтальний струмознімальний контакт (CuO, ITO), віконний (ZnTe, ZnSe), поглинальний (CdSe) та тильний контактний (метал) шари. Типовий СЕ з поглинальним шаром CdSe має конструкцію скло/*p*-CuO/*p*-ZnTe/*n*-CdSe/метал, яка наведена на рис. 2.3. Зменшення ефективності такого фотоперетворювача можливе як внаслідок оптичних втрат світла внаслідок його відбиття та поглинання у допоміжних шарах СЕ, так і внаслідок рекомбінації сгенерованих світлом електронно-діркових пар.

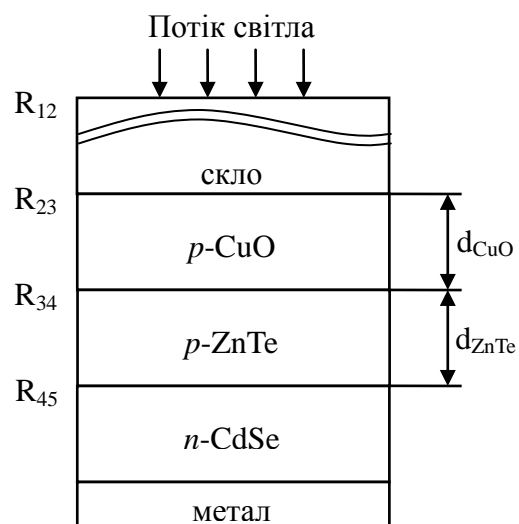


Рис. 2.3. Конструкція СЕ на основі ГП *p*-ZnTe/*n*-CdSe

Потік сонячного світла, перед тим, як потрапити до шару CdSe, де відбувається фотогенерація електронно-діркових пар, проходить через шари скла, CuO та ZnTe. При цьому відбуваються оптичні втрати світла, внаслідок його відбиття від границь: повітря-скло, скло-CuO, CuO-ZnTe та ZnTe-CdSe, та поглинання світлового потоку у допоміжних шарах.

Показник відбиття від границь контактуючих шарів може бути визначений за формулою Френеля:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (2.20)$$

де n_1, n_2 – показники заломлення першого та другого контактуючого матеріалу, відповідно.

У випадку використання електропровідних матеріалів, коефіцієнт відбиття визначався за допомогою більш складного співвідношення :

$$R = \frac{|n_1^* - n_2^*|}{|n_1^* + n_2^*|} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}, \quad (2.21)$$

де n_1^*, n_2^* – комплексні показники заломлення;

k_1, k_2 – коефіцієнти ослаблення (екстинкції) матеріалів.

Значення коефіцієнту ослаблення для скла було прийнято рівним нулю ($k = 0$), у зв'язку з тим, що у фотоперетворювачах використовується спеціальне скло, яке має дуже малий коефіцієнт поглинання. Для визначення показника заломлення скла використовувалась формула Зелмеєра:

$$n^2 = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}, \quad (2.22)$$

де сталі дорівнюють $a_1=0,6962$, $a_2=0,4079$, $a_3=0,8974$, $\lambda_1=68$ нм, $\lambda_2=116$ нм, $\lambda_3=9896$ нм.

Для побудови спектральних залежностей n та k були використані довідникові значення коефіцієнтів заломлення та ослаблення для CuO, ZnTe, CdSe [1].

Коефіцієнт пропускання світла крізь допоміжні шари, у випадку нехтування процесами поглинання в них, визначається за виразом $T = I - R$.

При проходженні потоку світла до поглинаючого шару CdSe, коефіцієнт пропускання може бути знайдений за формулою:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}), \quad (2.23)$$

де R_{12} , R_{23} , R_{34} , R_{45} – коефіцієнти відбиття на границях: повітря-скло, скло-CuO, CuO-ZnTe, ZnTe-CdSe.

Слід відзначити, що наведене співвідношення не враховує багаторазові відбиття у шарах скла, CuO, ZnTe, що цілком прийнятно при малих коефіцієнтах відбиття на межах поділу матеріалів. Малі коефіцієнти відбиття світла дозволяють також ігнорувати інтерференційні ефекти.

У загальному випадку, крім відбиття, потрібно враховувати втрати на поглинання світла у допоміжних шарах фотоперетворювача. Коефіцієнт пропускання з урахуванням втрат на відбиття та поглинання у віконному та струмопровідному шарах може бути розрахований з використанням виразу:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45})(e^{-\alpha_1 d_1})(e^{-\alpha_2 d_2}), \quad (2.24)$$

де α_1 , α_2 – коефіцієнти поглинання матеріалів провідного та віконного шарів;

d_1 , d_2 – їх товщини.

З урахуванням оптичних втрат в допоміжних шарах приладу може бути

визначене максимальне значення густини струму короткого замикання J_{SC} СЕ. При розрахунках вважалось, що освітлення фотоперетворювача відбувається в умовах АМ 1,5. Для моделювання сонячного спектра використовувався стандарт ISO 9845-1:1992 [162].

Розрахунок J_{SC} проводився з використанням виразу [162]:

$$J_{SC} = q \sum_i T(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} \Delta\lambda, \quad (2.25)$$

де $\Delta\lambda$ – інтервал довжин хвиль між сусідніми значеннями λ_i ;

$h\nu_i$ – енергія фотона визначеної довжини хвилі;

Φ_i – густина спектрального потоку випромінювання.

Моделювання проводилося в діапазоні зміни товщини віконного шару ZnTe $d = 50-300$ нм. Товщина струмознімального фронтального шару CuO приймалася рівною $d = 200$ нм. Ці значення є типовими для реальних СЕ [162].

2.5 Методика електровимірювань

Темнові ВАХ при різних температурах та σ - T залежності плівок селенідів кадмію та цинку та багатошарових структур досліджувались у вакуумі з використанням методик, описаних у [163]. Дослідження проводились при тиску $P = 5 \cdot 10^{-3}$ Па за допомогою комплексу апаратури, який зображений на рис. 2.4.

Для електровимірювання застосовувались зразки типу «сандвіч». В якості нижніх струмознімальних контактів використовувався шар ІТО. Верхніми струмознімальними контактами були електроди з індію (срібла). Вони отримувалися методом вакуумного випаровування з використанням змінних масок.

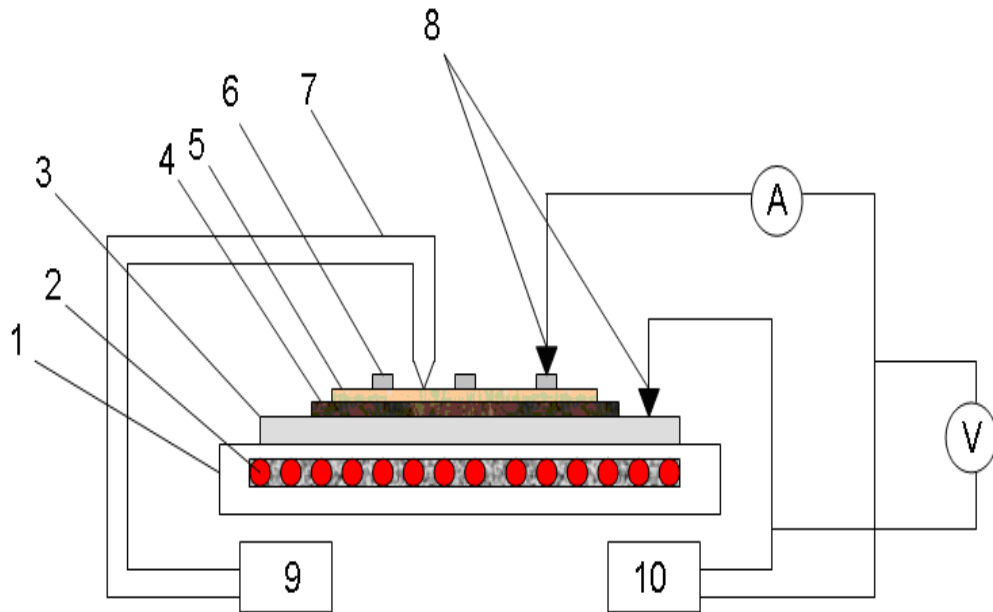


Рис. 2.4. Схема електровимірювань ВАХ та σ - T залежностей досліджуваних плівок: 1 – тримач підкладки; 2 – нагрівальний елемент; 3 – підкладка (скло- ITO); 4 – підшар CdSe; 5 – підшар ZnSe (ZnTe); 6 – верхній струмознімальний контакт (In, Ag); 7 – термопара; 8 – струмознімальні електроди; 9 – блок вимірювання температури; 10 – стабілізований блок живлення [140].

Контакти наносилися безпосередньо після осадження плівок для запобігання їх подальшого окислення. Після цього досліджувані структури відпалювалися на протязі 10-20 хв. для забезпечення дифузії матеріалу контакту в плівку, що в результаті призводило до утворення омичного контакту.

2.6 Методика дослідження електричних характеристик гетеро-системи ZnTe/CdSe

Особливості зарядоперенесення у ГП ZnTe/CdSe визначалися шляхом аналізу ВАХ, знятих при різних температурах за методикою, описаною у [164]. Вимірювання темнових залежностей струм-напруга при цьому

проводилось у діапазоні температур $293 \div 321$ К. За точкою перетину дотичної до прямої гілки ВАХ, в області великих струмів, з віссю напруги знаходилася напруга відсічки ГП U_b , яка дозволяє знайти контактну різницю потенціалів U_k у структурі. За зворотною гілкою ВАХ визначався струм насичення I_0 переходу. При $U = 1$ В знаходився також коефіцієнт випрямлення діода (k_U) як відношення прямого струму ГП до зворотного.

У подальшому прямі гілки відповідних кривих наводилися у напівлогарифмічному масштабі $\ln I - U$. Згідно з [164], якщо кут нахилу отриманих прямих не залежить від температури вимірювання, ВАХ можуть бути описані співвідношеннями (1.5)-(1.6).

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

Якщо кут нахилу отриманих прямих до осі напруги визначався температурою, механізм зарядоперенесення в структурі був термоактиваційним. У випадку протікання дифузійних, емісійних, або рекомбінаційних струмів, які залежать від температури вимірювання, пряма гілка ВАХ ГП при $eU \geq 3kT$ описується співвідношеннями (1.3)-(1.4). Величина діодного фактора A у виразі (1.3) визначається механізмом проходження струму через структуру. У випадку дифузійного механізму $A = 2$, емісійного механізму $A = 1$, рекомбінаційного $1 < A < 2$, тунельного $1,3 < A < 2$.

За кутом нахилу відповідних прямих до вісі напруги зміщення визначалися такі параметри ГП як стала α (у випадку нетеплових механізмів перенесення) та діодний фактор A (у випадку термоактиваційного механізму струмоперенесення). З отриманих напівлогарифмічних залежностей також знаходився струм насичення ГП шляхом екстраполяції кожної лінійної ділянки ВАХ до нульової напруги зміщення. Після цього будувалися залежності цього струму від температури (у випадку нетеплових механізмів перенесення) або оберненої температури (у випадку термоактиваційного

механізму струмоперенесення). За кутом нахилу відповідних прямих з використанням співвідношень (1.4) або (1.6) знаходилися такі параметри переходу як U_{ko} та β .

2.7 Методика моделювання ВАХ гетеропереходів ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe

Для моделювання електрофізичних характеристик СЕ на основі ГП існує декілька програм (AMPS-1D, SCAPS-1D, PC-1D, ASA та AFORS-НЕТ), але найбільш розробленою та зручною можна вважати програму SCAPS-3200 [152-155]. Можливості даного програмного середовища дозволяють враховувати як індивідуальні властивості напівпровідникових шарів (максимум семи шарів), так і процеси рекомбінації, що відбуваються на міжфазній границі. Цей програмний пакет має зручний для користувача віконний інтерфейс, в якому наявна можливість встановлення вхідних параметрів в широкому інтервалі значень. Програма дозволяє провести числове моделювання наступних характеристик приладів: темнових та світлових ВАХ ($I-V$), вольт-фарадної ($C-V$), частотно-ємнісної залежності ($C-f$) та залежності квантового виходу від довжини хвилі $Q(\lambda)$. Аналіз світлових ВАХ дозволяє визначити такі важливі параметри фотоперетворювачів, як густина струму короткого замикання (J_{sc}), напруга холостого ходу (U_{oc}), фактор заповнення ВАХ (FF) та ККД (η) фотоперетворювачів [154]. При обчисленні діючий параметр (V, f або I) змінюється в заданому користувачем діапазоні, в той час як інші параметри приймають сталі значення, наведені у вхідній таблиці [150-151].

Для реалістичного моделювання характеристик СЕ з використанням програмного пакету SCAPS-3200 користувач повинен вірно задати вхідні дані та в подальшому проаналізувати ці величини.

Програмний пакет SCAPS-3200 дозволяє задати в кожному шарі фотоперетворювача тип (донор чи акцептор) та концентрацію мілких центрів. Можна також задати параметри до трьох глибоких рекомбінаційних рівнів у

матеріалі. Рекомбінація носіїв на цих рівнях описується моделлю Шоклі-Ріда-Холла, з врахуванням заряду рекомбінаційних центрів, їх енергетичного положення та типу. Задані рівні можуть мати в ЗЗ матеріалу рівномірний, гаусовий або експоненційний розподіл, або бути моноенергетичними.

Програма враховує розрив квазірівня Фермі на межах контактуючих шарів. При цьому рекомбінація через приграничні стани моделюється з використанням теорії Пауелза-Ванхутта. Ця теорія є доповненням до класичної моделі Шоклі-Ріда-Холла, що описує рекомбінацію носіїв на об'ємних центрах. Відповідно до даної моделі, приграничні стани суміщаються з чотирма зонами замість двох (класична теорія), тобто зоною провідності та валентною зоною обох напівпровідників на границі. В результаті, ймовірність заповнення пограничних станів визначається чотирма концентраціями носіїв замість двох [153]. Приграничні стани характеризуються поверхневою густиною, енергетичним положенням та чотирма перетинами захоплення носіїв заряду. Програмний пакет SCAPS дозволяє врахувати розподіл приграничних станів за енергією, за аналогією до об'ємних.

В SCAPS квантова ефективність визначається шляхом розрахунку густини струму (двічі). Перший раз – в робочій точці при визначеній напрузі зміщення та освітленості CE , а другий раз, – в умовах робочої точки з відомим числом монохроматичних фотонів, розкладених в спектр. Обидва значення віднімаються та репрезентуються в якості квантової ефективності [150].

Висновки до розділу 2

1. Відповідно до мети дисертаційної роботи, для отримання напівпровідникових плівок сполук $CdSe$ та $ZnSe$ нами був застосований метод термічного випарування у КЗО в умовах, що є близькими до

термодинамічно рівноважних. Даний метод дає змогу отримати хімічно чисті плівки зі складом, близьким до стехіометричного та якісною структурою.

2. При дослідженні морфології поверхні, структурно-фазового складу та субструктурних властивостей плівок халькогенідів застосовувались наступні методи:

- електронна мікроскопія (дослідження морфології; розрахунок середнього розміру кристалітів та товщини конденсатів);
- рентгенівська дифрактографія (дослідження фазового складу та текстури плівок, розрахунок середнього розміру ОКР та мікрореформацій, густини дислокацій, тощо).

3. Оптичні характеристики плівок сполук досліджувалися методом спектрофотометрії, низькотемпературної фотолюмінесценції та раманівської спектроскопії.

4. Визначення концентрації та глибини залягання ЛС у середині ЗЗ матеріалів проводилося за допомогою аналізу ВАХ в режимі СОПЗ та дослідження залежностей «провідність-температура» в зразках.

5. Описане визначення оптичних втрат на відбиття та поглинання світла в допоміжних та віконних шарах СЕ ZnTe/CdSe з метою оптимізації їх конструкції.

6. Моделювання темнових та світлових ВАХ та квантового виходу СЕ на основі ГП ZnTe-CdSe та ZnSe/CdSe проводилося за допомогою програмного пакету числового реалістичного моделювання SCAPS-1D, шляхом введення початкових параметрів моделювання, таких як: товщина плівки, ширина ЗЗ шару, електронна спорідненість, ефективна густина станів в зоні провідності та валентній зоні, тощо.

РОЗДІЛ 3
МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЛІВОК CdSe I ZnSe, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ
ТЕРМІЧНОГО ВИПАРУВАННЯ У КВАЗІЗАМКНЕНОМУ
ОБ'ЄМІ

3.1 Морфологія поверхні плівок [165-167]

З аналізу літературних даних відомо, що морфологія поверхні, структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості і стехіометрія плівок селенідів кадмію та цинку визначається фізико-технологічними умовами їх нанесення. Найбільш суттєвими з них є температури конденсації T_s та випарування T_e . Виходячи з цього, в даному розділі ми будемо досліджувати вплив цих параметрів на основні властивості плівок CdSe та ZnSe, отриманих методом конденсації у КЗО.

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

Механізми росту плівок селенідів кадмію та цинку були ідентичними один до одного. Спочатку відбувалося утворення мілкокристалічного перехідного шару з наступним конусоподібним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно підкладці для плівок ZnSe з кубічною структурою (рис.3.1) та (002) – для плівок CdSe з гексагональною структурою. Розмір кристалітів у перехідному шарі звичайно складав 0,01-0,02 мкм (рис. 3.1). Зростання неорієнтованих частинок перехідного шару відбувалося без коалесценції.

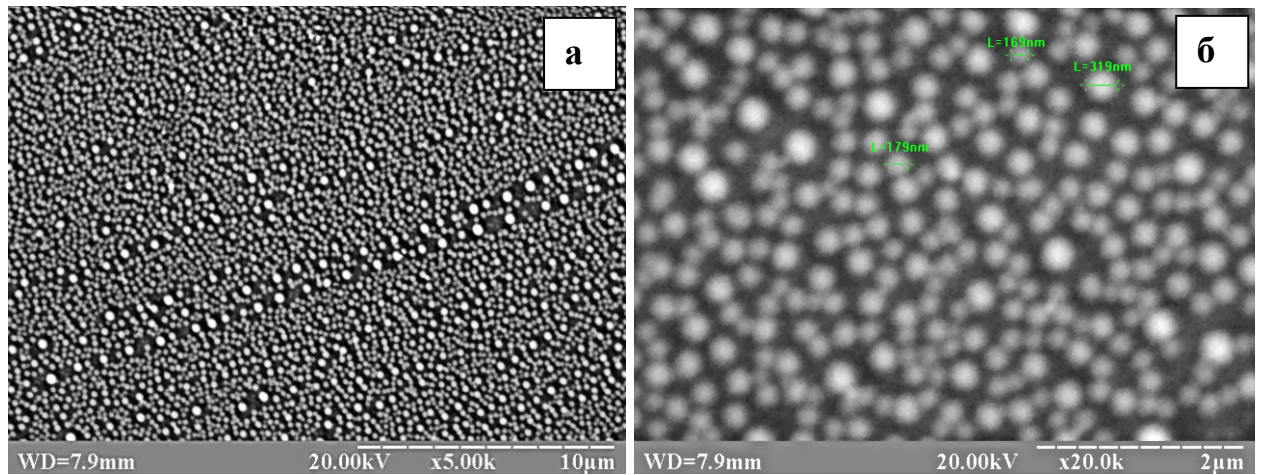


Рис 3.1. Електронно-мікроскопічні знімки острівцевої плівки селеніду цинку, отриманої при наступних фізико-технологічних умовах нанесення: $T_e = 1073$ К; $T_s = 373$ К ($M = 5000$ (а); $M = 20000$ (б)).

Як видно з рис. 3.2, 3.3, середній розмір зерен у досліджуваних плівках визначається фізико-технологічними режимами їх отримання та товщиною. Як у шарах селеніду кадмію, так і плівках селеніду цинку, при зростанні T_s їх середній розмір зростає. Особливо значне збільшення розміру зерна плівок CdSe спостерігається при $T_s > 573$ К (рис. 3.2). Це можна пояснити зміною режиму їх нанесення від молекулярного до газодинамічного [140] та наближенням умов нанесення до термодинамічно рівноважних. При цьому, при однакових умовах отримання конденсати ZnSe мають значно менший розмір зерна, ніж CdSe (рис. 3.4). Це може бути обумовлено більш високою температурою плавлення селеніду цинку (1797 К), порівняно з селенідом кадмію (1623 К) [181] та різницею тисків цих сполук при однакових температурах випаровування матеріалу, що приводить до збільшення пересичення пари ZnSe, порівняно з CdSe при подібних умовах конденсації [26]. При температурах конденсації $T_s < 573$ К (CdSe) та $T_s < 773$ К (ZnSe) плівки росли за пошаровим механізмом. Для них була характерною дрібнодисперсна структура, а кристаліти розташовувалися один над одним. Вище наведеної температури, механізм росту змінювався на стовпчастий (рис. 3.5).

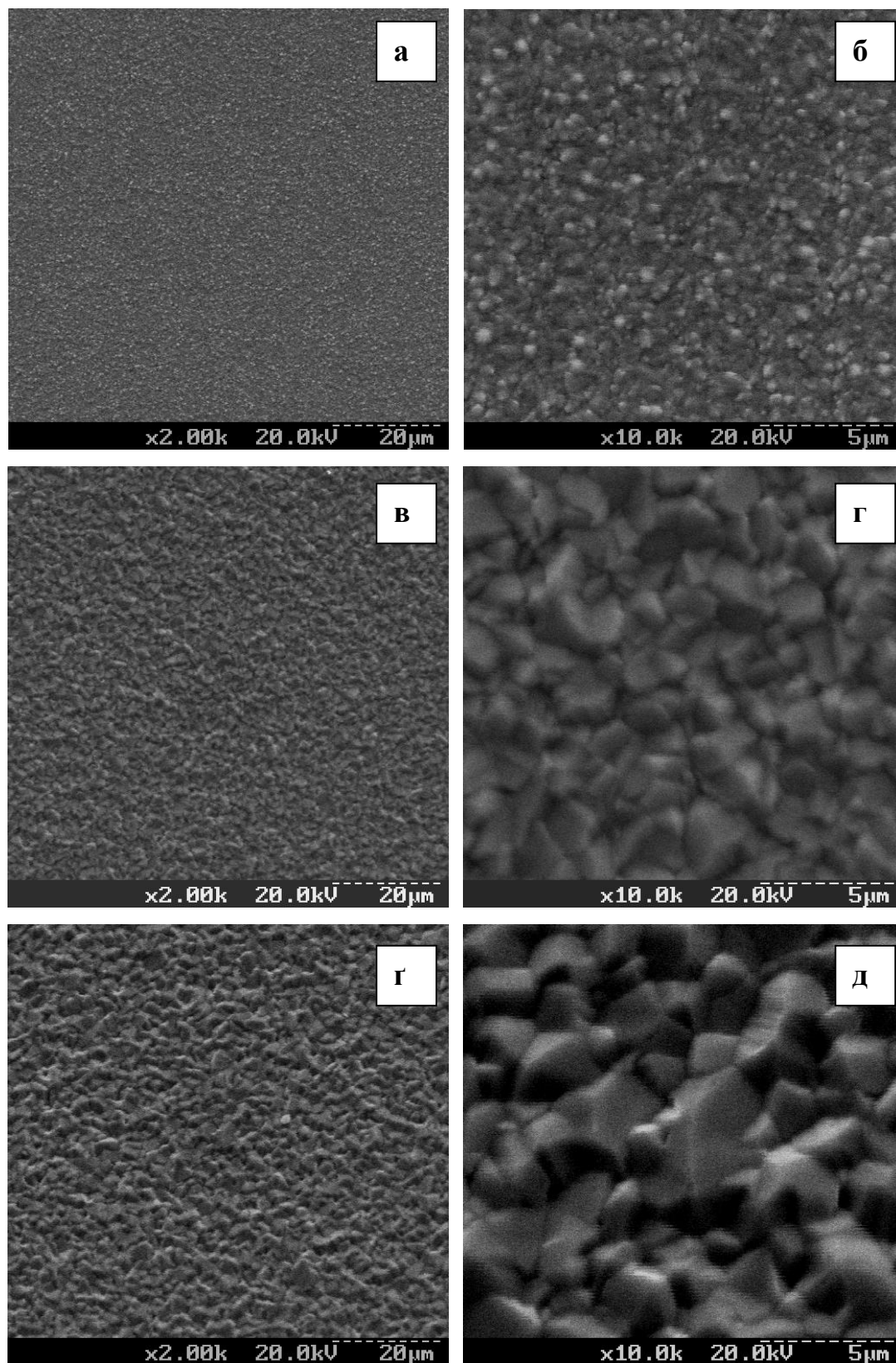


Рис. 3.2. Мікроструктура поверхні плівок CdSe ($l \sim 5$ мкм; $T_e = 1073$ К; $M = 2000$ (а, в, г); $M = 10000$ (б, г, д)), отриманих при різних температурах підкладки T_s , К: 373 (а, б); 773 (в, г); 873 (г, д)

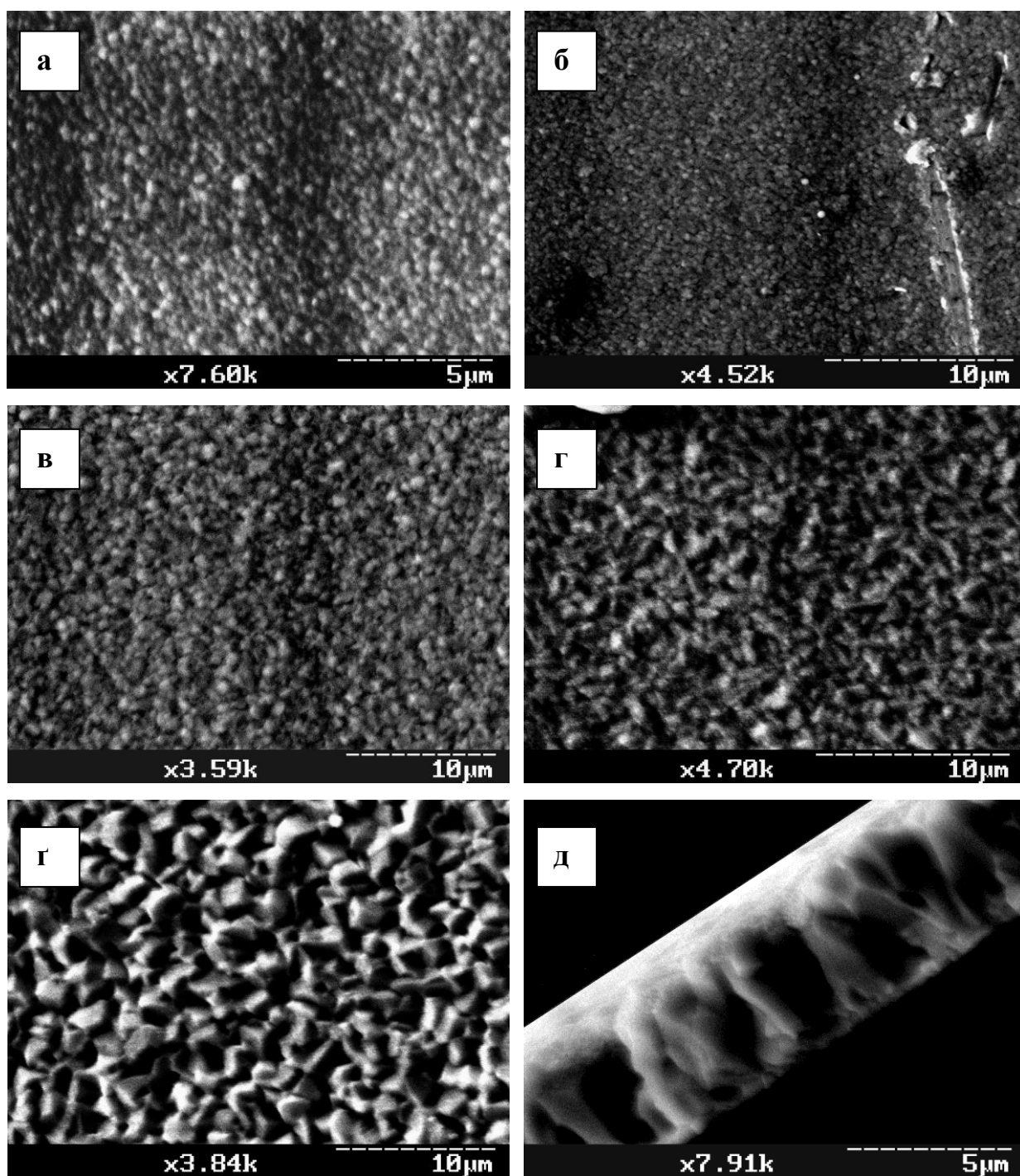


Рис. 3.3. Зображення поверхні (T_s , К: 373 (а); 573 (б); 673 (в); 773 (г); 873 (Г)) та фрактограма ($T_s = 873$ К (д)) плівок селеніду кадмію

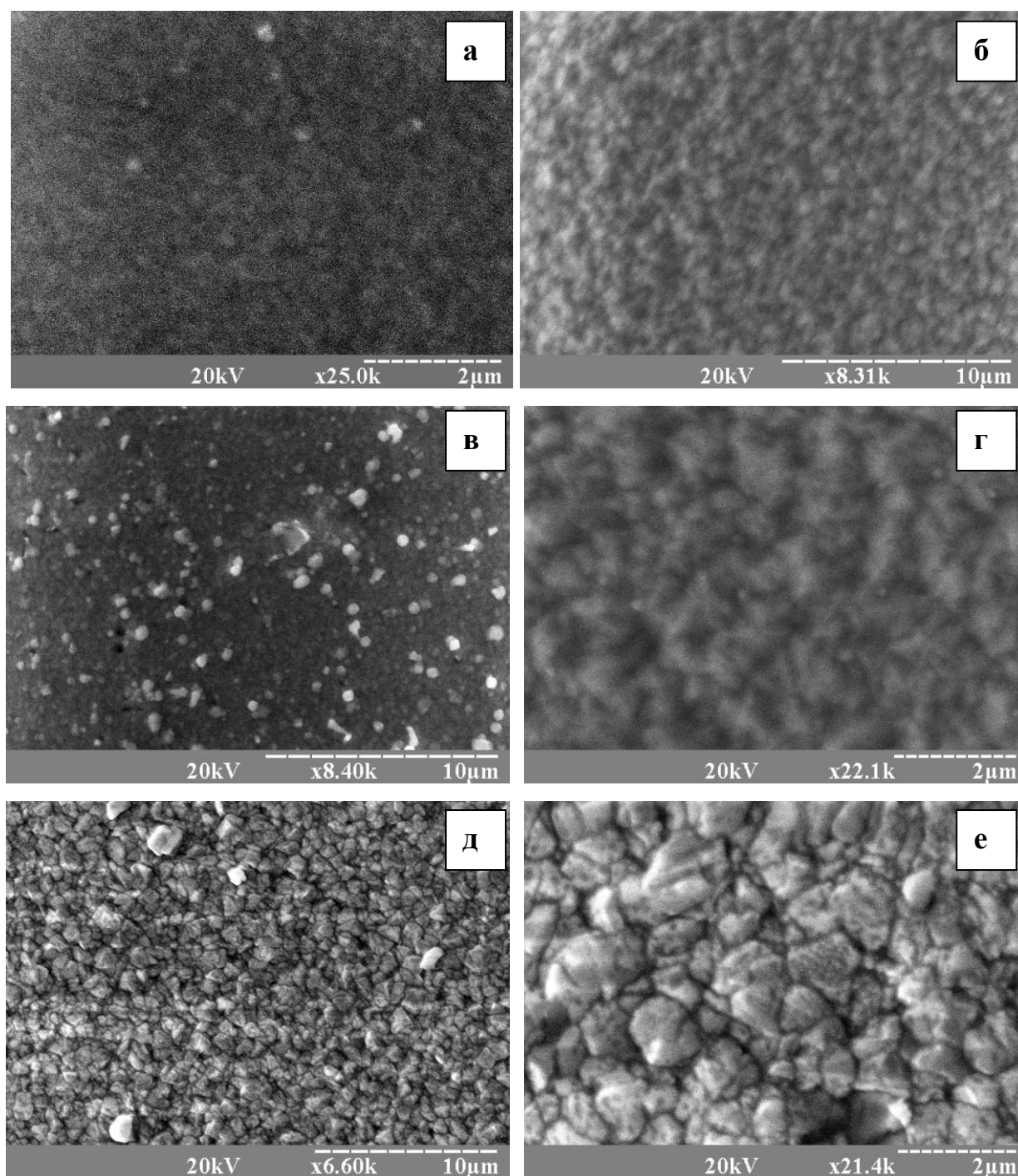


Рис. 3.4. Морфологія поверхні плівок ZnSe, отриманих при різних фізико-технологічних режимах, T_s , К: 373 (а, б); 473 (в, г); 673 (д, е).

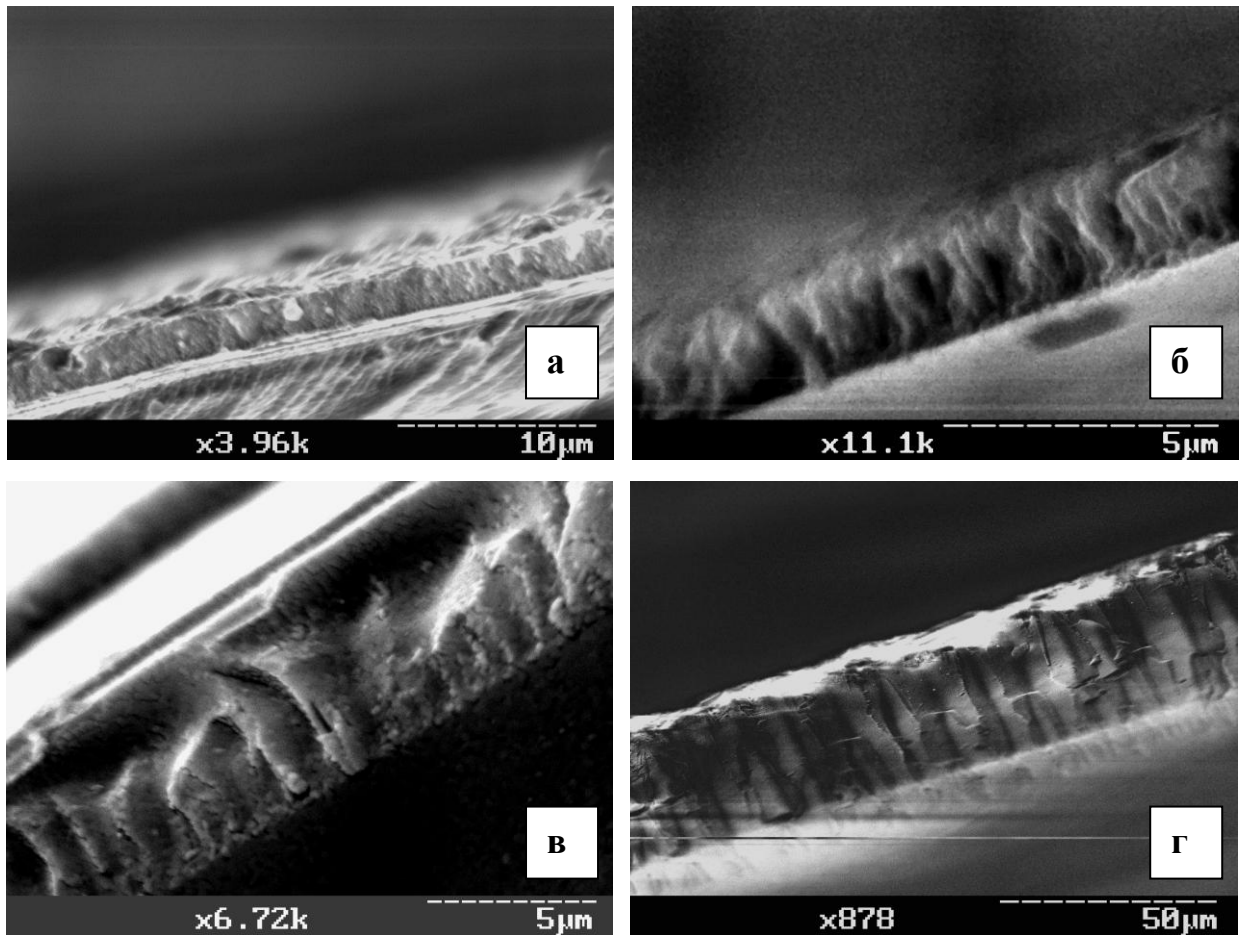


Рис. 3.5. Фрактограми плівок CdSe ($T_e = 1073$ К; $M = 3960$ (а); 11100 (б); 6720 (в); 878 (г)), отриманих при різних температурах підкладки T_s , К: 373 (а); 473 (б); 673 (в); 773 (г).

Для стовпчастих плівок характерним було суттєве збільшення розміру зерен у їх площині при збільшенні товщини шарів. При цьому, цей процес відбувався більш інтенсивно при малих значеннях l . Після деякої критичної товщини $l_{кр}$, яка залежала від умов конденсації, зростання розмірів кристалітів уповільнювалося внаслідок блокування близько розташованих зерен. В цьому випадку, в результаті вторинного зародкоутворення, на поверхні плівок халькогенідів, поряд з великими кристалітами, у цілому ряді випадків спостерігалися зерна мілкої фракції. При наближенні умов конденсації до термодинамічно рівноважних, і зменшенні ΔT до (30-100) К, формувалися плівки з яскраво вираженою стовпчастою структурою та майже

однаковими за розмірами кристалітами.

Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО та товщиною плівки l . При зростанні температури підкладки і товщини шару, зменшенні ΔT , їх середній розмір в площині плівок зростає. При цьому, для конденсатів, отриманих в однакових умовах, розмір кристалітів визначався також видом матеріалу, що випаровувався. Так, в конденсатах, отриманих при $T_s = 873$ К, він досягав $D = 3-4$ мкм при товщині шарів CdSe $l = 5-6$ мкм. Як вже відмічалось, при однакових умовах конденсації розмір зерен у плівках CdSe був більший, ніж у ZnSe (1 - 1,5 мкм).

3.2 Структурні та субструктурні властивості плівок CdSe та ZnSe [168-179]

Дуже часто плівки сполук A_2B_6 є двофазними [15]. Перетворення метастабільної фази у стабільну в процесі старіння шарів при цьому призводить до зміни їх оптичних та електрофізичних характеристик, а отже, нестабільності параметрів приладів, створених на їх основі. У зв'язку з цим, для приладового використання потрібно отримувати однофазні плівки халькогенідів стабільної кристалічної модифікації. Фазовий аналіз плівок CdSe та ZnSe проводився дифрактометричним методом.

Дифрактограми від шихти та плівок селеніду кадмію і цинку, отриманих при різних температурах підкладки, представлені на рис. 3.6. Їх аналіз свідчить про те, що плівки CdSe мають кристалічну структуру типу вюрцит, в свою чергу плівки ZnSe мають структуру типу сфалерит. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбивання від площин (100), (002), (101), (110), (103), (112), (203), (105), (300), (213) гексагональної фази CdSe та (111), (200), (220), (311), (400), (331), (420) кубічної фази ZnSe. При цьому домінуючими за інтенсивністю у випадку плівок CdSe були піки (002) та (102) (рис. 3.6 а,в). Це свідчить про існування в шарах текстури росту, вісь

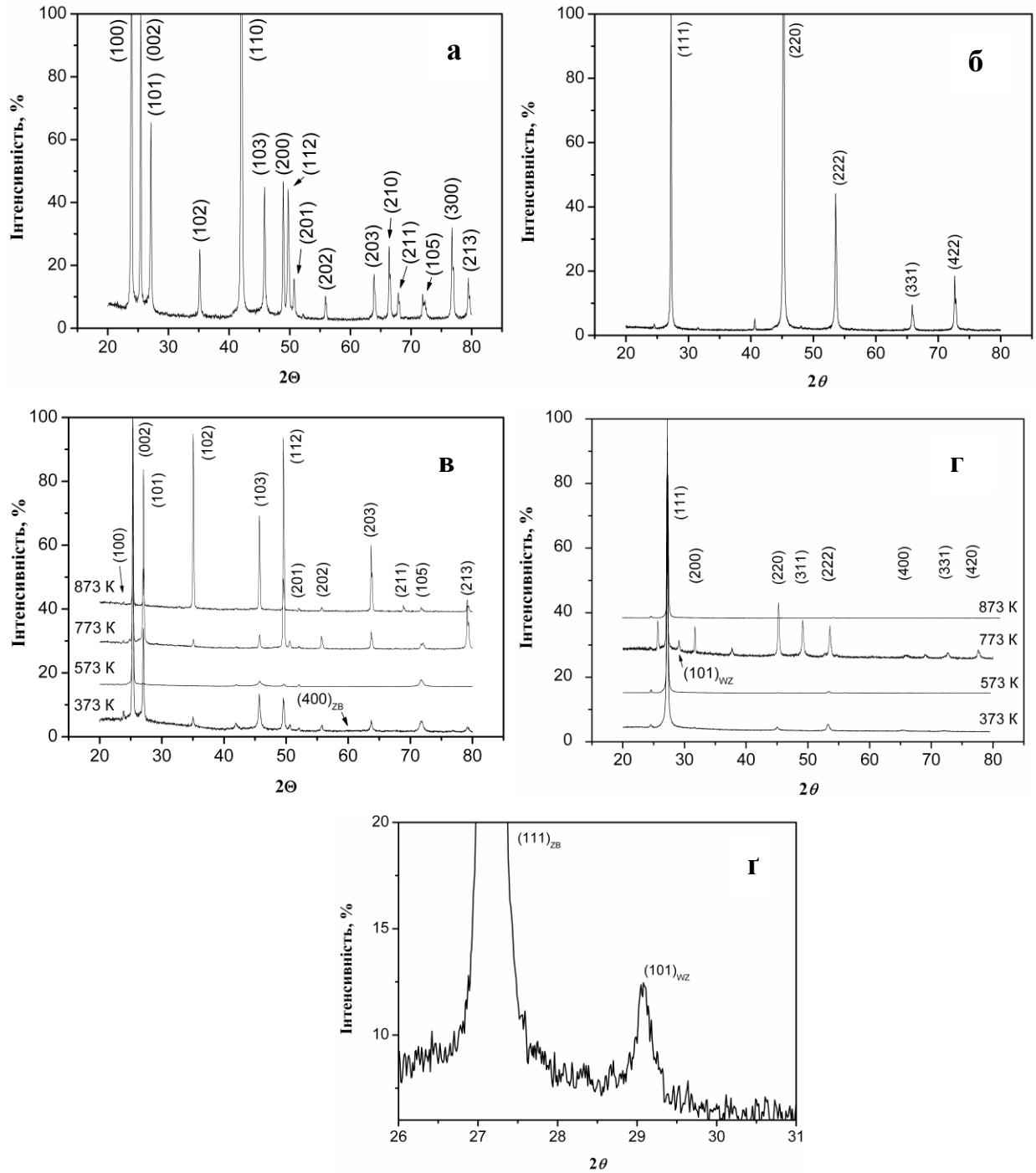


Рис. 3.6. Дифрактограми від шихти (а, б) та плівок (в, г) плівок CdSe (а, в, г) та ZnSe (б, г), отриманих при різних температурах конденсації.

якої є перпендикулярною до цих площин. В плівках же селеніду цинку домінуючим за інтенсивністю було відбиття від кристалографічної площини (111), що можна пояснити присутністю текстури росту [111].

У таблицях 3.1 та 3.2 наведені приклади розшифровки дифрактограм від одно- та двофазних плівок CdSe та ZnSe.

У низькотемпературних конденсатах селеніду кадмію, отриманих при $T_s = (373-473)$ К на межі чутливості приладу при кутах $2\theta \sim 60,90^\circ$ спостерігається додаткова лінія, яка може бути інтерпретована як відбиття від кристалографічної площини (400) кубічної фази (рис. 3.6 в). Зразки, отримані при більших температурах, мали однофазну вюрцитну структуру.

Поряд із кубічною фазою, в конденсатах селеніду цинку, отриманих при високих температурах ($T_s > 773$ К), в невеликій кількості спостерігалася також і гексагональна фаза (вюрцит). Про це свідчить присутність слабого відбиття від кристалографічної площини (101) вюрцитної фази на кутах $29,08-29,33^\circ$ (рис. 3.6 г). Як правило, відносна інтенсивність відповідних піків ($I_{(101)W}/I_{(111)ZB}$) на дифрактограмах складала (0,7-3,3) %, вона збільшувалася при підвищенні температури конденсації та зменшенні товщини плівки. Залежність інтенсивності піка від товщини плівки свідчить про переважне розташування виявленої фази на інтерфейсі плівка-підкладка, у мікрокристалічному шарі, що формується біля підкладки. Даний висновок можна також розповсюдити і на плівки CdSe. Отже, плівки ZnSe, нанесені при високих температурах підкладки, є двофазними, вони в основному мають сфалеритну структуру але містять невелику кількість вюрцитної фази.

Як показали дослідження з використанням високороздільної електронної мікроскопії плівок CdTe [180], гексагональна фаза в сполуках A_2B_6 , як правило, формується не у вигляді окремих зерен, а за рахунок порушення порядку чергування щільноупакованих площин: перехід від тришарової упаковки $AaBbCcAaBbCc$, характерної для сфалериту, до двошарової $AaBbAaBbAaBb$, викликає утворення вюрциту. На нашу думку, утворення метастабільних фаз у плівках CdSe і ZnSe відбувається саме так.

Таблиця 3.1

Фазовий аналіз структури плівок CdSe

CdSe гексагональний [31]				CdSe кубічний [31]				Шихта			Досліджені зразки								
											$T_s = 373 \text{ K}$			$T_s = 573 \text{ K}$			$T_s = 773 \text{ K}$		
<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ
(100)	0,372	100	23,84	-	-	-	-	(100)	10	23,89	(100)	8	23,84	(100)	-	23,86	(100)	7	23,80
(002)	0,351	70	25,30	(111)	0,351	10	25,35	(002)	10	25,41	(002)	100	25,30	(002)	10	25,31	(002)	100	25,31
(101)	0,329	75	27,00	-	-	-	-	(101)	65	27,09	(101)	34	26,99	(101)	1	26,99	(101)	100	26,99
(102)	0,255	35	35,02	-	-	-	-	(102)	27	35,13	(102)	6	35,01	(102)	-	35,02	(102)	7	35,02
(110)	0,215	85	41,92	(220)	0,214	55	42,00	(110)	10	42,01	(110)	4	41,91	(110)	4	42,00	(110)	4	41,92
(103)	0,198	70	45,67	-	-	-	-	(103)	45	45,82	(103)	14	45,66	(103)	5	45,42	(103)	10	45,69
(200)	0,186	12	48,91	-	-	-	-	(200)	47	48,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(112)	0,183	50	49,56	(311)	0,183	25	49,69	(112)	43	49,72	(112)	12	49,55	(112)	3	49,63	(112)	100	49,55
(201)	0,180	12	50,55	-	-	-	-	(201)	18	50,69	(201)	3	50,55	(201)	-	-	(201)	6	50,53
(202)	0,164	8	55,72	-	-	-	-	(202)	12	55,89	(202)	4	55,71	(202)	-	-	(202)	10	55,68
-	-	-	-	(400)	0,151	2	60,95	-	-	-	(400)	2	60,91	-	-	-	-	-	-
(203)	0,145	20	63,67	-	-	-	-	(203)	20	63,89	(203)	7	63,66	(203)	1	63,78	(203)	12	63,68
(210)	0,140	8	66,323	(331)	0,139	4	67,08	(210)	28	66,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(211)	0,138	8	67,84	-	-	-	-	(211)	12	67,89	-	-	-	-	-	-	(211)	4	67,59
(105)	0,131	14	71,89	-	-	-	-	(105)	10	71,92	(105)	6	71,72	(105)	6	71,72	(105)	8	71,89
(212)	0,130	6	72,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(300)	0,124	10	76,74	(422)	0,124	4	76,81	(300)	32	76,75	(300)	2	76,79	(300)	1	76,75	(300)	-	-
(301)	0,122	1	78,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(213)	0,120	18	79,39	-	-	-	-	(213)	14	79,44	(213)	4	79,15	(213)	-	-	(213)	27	79,16

Таблиця 3.2

Фазовий аналіз структури плівок ZnSe

ZnSe кубічний [67]				ZnSe гексагональний [67]				Шихта			Досліджені зразки								
											$T_s = 373$ К			$T_s = 573$ К			$T_s = 773$ К		
<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ	<i>hkl</i>	<i>I</i>	2θ
-	-	-	-	(100)	0,331	63	26,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(100)	4	26,670
-	-	-	-	(002)	0,331	100	26,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(111)	0,327	100	27,19	-	-	-	-	(111)	100	27,23	(111)	100	27,19	(111)	100	27,21	(111)	100	27,12
-	-	-	-	(101)	0,296	28	30,17	-	-	-	(101)	1	29,31	(101)	2	29,28	(101)	6	30,06
(200)	0,283	58	31,51	-	-	-	-	(200)	4	31,52	(200)	2	31,65	-	-	-	(200)	15	31,66
-	-	-	-	(102)	0,234	40	38,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(102)	4	38,66
(220)	0,200	22	45,19	-	-	-	-	(220)	100	45,21	(220)	3	45,18	(220)	4	45,18	(220)	40	45,20
-	-	-	-	(110)	0,191	14	47,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	(103)	0,184	10	49,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(103)	2	49,14
(311)	0,171	16	53,55	-	-	-	-	(311)	2	53,55	(311)	2	53,51	(311)	5	53,54	(311)	22	53,54
-	-	-	-	(112)	0,165	24	55,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	(200)	0,165	4	55,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(200)	1	55,79
(222)	0,164	21	56,13	-	-	-	-	(222)	45	56,15	(222)	4	56,09	(222)	2	56,10	-	-	-
-	-	-	-	(201)	0,160	12	57,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(201)	2	57,64
-	-	-	-	(202)	0,148	10	62,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(202)	3	62,33
(400)	0,142	17	65,83	-	-	-	-	(400)	4	65,81	(400)	3	65,60	(400)	1	65,86	(400)	3	65,80
-	-	-	-	(203)	0,132	4	71,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(203)	2	70,99
(331)	0,130	18	72,63	-	-	-	-	(331)	10	72,62	(331)	5	72,47	(331)	1	72,66	(331)	5	72,63
(420)	0,127	5	74,83	-	-	-	-	(420)	18	74,84	-	-	-	-	-	-	(420)	6	74,81
-	-	-	-	(210)	0,125	2	76,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(210)	2	76,23
-	-	-	-	(211)	0,123	4	77,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	(105)	0,123	2	77,64	-	-	-	-	-	-	(105)	2	77,66	(105)	3	77,64

Оксиди та інші домішкові фази в плівках селенідів кадмію та цинку рентгенодифрактометричним методом виявлені не були.

Всі досліджені плівки двохкомпонентних сполук були високотекстурованими. Розрахунки полюсної густини $C_{(hkl)}$ дозволили виявити у шарах CdSe, нанесених при $T_s \leq 773$ К, аксіальну текстуру росту [002] (рис. 3.7 а), досконалість якої визначалася режимами одержання плівок та зростала при збільшенні їх товщини. У високотемпературних конденсатах ($T_s \geq 773$ К) ця текстура змінювалася на текстуру [102] (рис. 3.8 а). Слід відмітити, що аксіальна текстура росту [002] у вюрцитних плівках сполук A_2B_6 є традиційною і часто спостерігається у конденсатах, нанесених вакуумним випаровуванням [88-90].

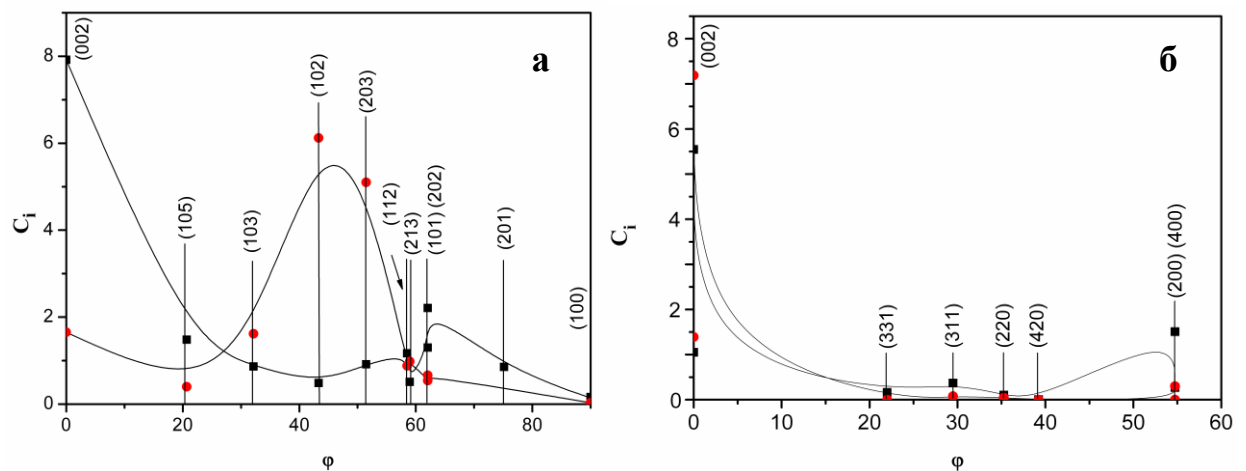


Рис. 3.7. Залежність полюсної густини від кута ϕ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площин для плівок CdSe (а) та ZnSe (б). T_s : 373 К (■); 873 К (●).

Текстура низькотемпературних конденсатів CdSe визначалася мінімумом вільної енергії границі поділу конденсат-підкладка за умов, коли найбільш щільно упакована кристалографічна площина (002) безпосередньо контактує з поверхнею підкладки. Поряд з цим, добре відомо [32], що для гексагональних ґраток найбільш міцні хімічні зв'язки атомів, що знаходяться в положенні напівкристалу, реалізуються на кристалографічних площинах

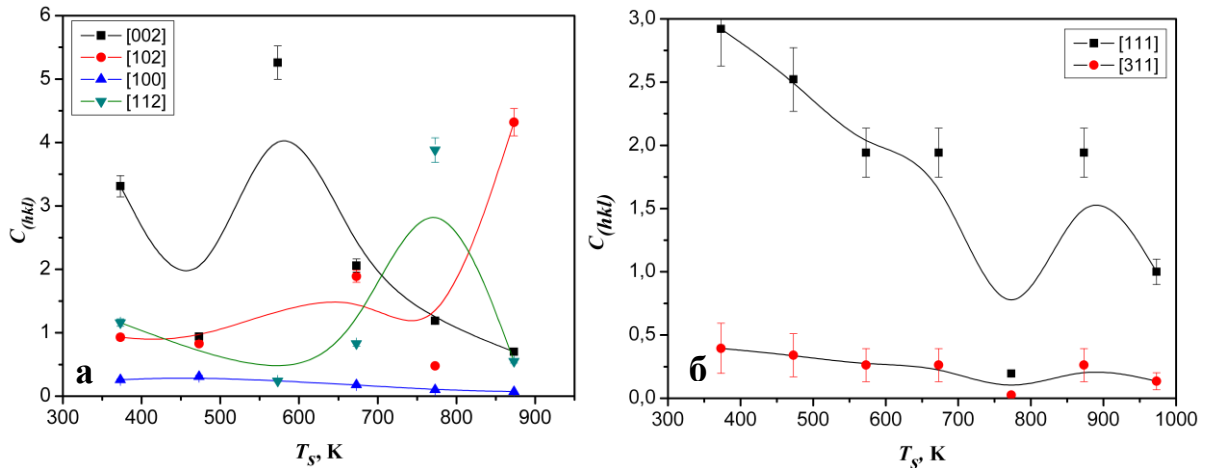


Рис. 3.8. Залежність полюсної густини $C_{(hkl)}$ від температури підкладки плівок CdSe (а) та ZnSe (б).

(110) або (101). З цих причин при переході до більш високих температур осадження та наближенні умов конденсації до термодинамічно рівноважних відбувався перехід до ростової поверхні, яка складається виключно з площин (110) або (101). На наш погляд, це і є причиною зміни текстури росту [002] на [102] у високотемпературних конденсатах. Різні текстури росту [110], [102] в плівках CdSe, нанесених термічним випаровуванням, спостерігали автори роботи [104].

Для кубічної фази плівок ZnSe було підтверджено існування яскраво вираженої аксіальної текстури [111] у всьому діапазоні досліджених температур конденсації (рис. 3.7 б, 3.8 б). Ця текстура є звичайною для плівок ZnSe зі сфалеритною структурою, отриманих вакуумними методами [92].

Залежність орієнтаційного фактора f від температури конденсації плівок селенідів T_s має складний характер (рис. 3.9). Досконалість текстури плівок CdSe дещо погіршується при $T_s \sim 570$ К, та в умовах конденсації, близьких до термодинамічно рівноважних ($T_s \geq 800$ К). У плівках ZnSe погіршення якості текстури спостерігалось при більш високих температурах $T_s = 780$ К. Подібні тенденції на залежностях $f - T_s$ були також зафіксовані у роботах [178] при дослідженні плівок CdTe. Автори пов'язують їх зі зміною механізму росту плівок при цих температурах.

Період кристалічної ґратки сполук A_2B_6 є характерною надзвичайно чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окислення та ін., саме тому прецизійне вимірювання цієї величини дає можливість вивчення

даних процесів. Нами проводилося рентгендифрактометричне визначення періоду ґратки шихти, з якої проводилось випаровування, та

плівок CdSe, ZnSe, отриманих при різних режимах конденсації, за допомогою екстраполяційних методів Бредлі - Джея та Нельсона – Рілі.

Аналіз показав що для визначення сталої ґратки c плівок селеніду кадмію найбільш прийнятними є відбиття від кристалографічних площин (002), (103) та (105), в той час як для визначення сталої a - лінії (100), (101), (110), (112), (201), (202), (300) та (213). Значення сталих a і c , отримані з екстраполяційних графіків за методом Нельсона-Рілі (рис. 3.10) після різної кількості ітерацій, наведені у таблиці 3.3. Встановлено, що при збільшенні кількості ітерацій спостерігалася тенденція до збільшення параметру кристалічної ґратки матеріалу a та зменшення c і відношення c/a . У подальшому, уточнені значення сталих кристалічної ґратки матеріалу, отримані після першої та п'ятої ітерацій, були використані нами для побудови залежностей $a - T_s$, $c - T_s$ та $c/a - T_s$ (рис. 3.11, а,б). На них пунктирною лінією нанесені значення сталих ґратки сполуки, наведені у довіднику [156]. Встановлено, що експериментальні значення сталої ґратки шихти CdSe ($a = 0,42983$ нм, $c = 0,70116$ нм) добре корелюють з даними, наведеними у JCPDS [181] для масивного матеріалу ($a = 0,42990$ нм, $c = 0,70100$ нм).

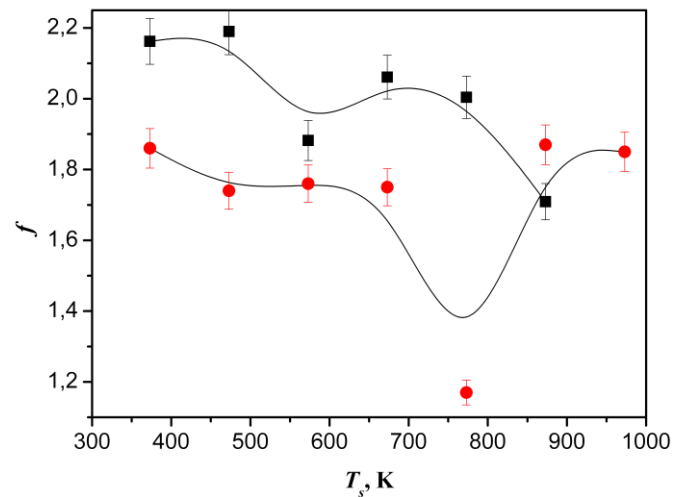


Рис. 3.9. Залежність орієнтаційного фактора від температури конденсації плівок CdSe (■) та ZnSe (●)

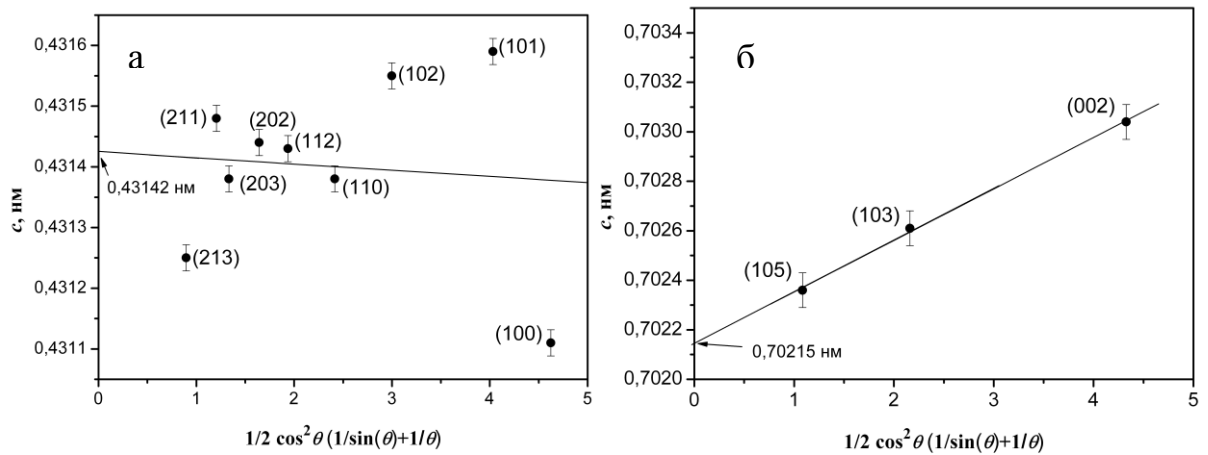


Рис. 3.10. Визначення періоду ґратки плівок CdSe за методом Нельсона-Рілі ($T_s=873$ К)

Таблиця 3.3.

Значення сталих ґратки плівок CdSe, знайдені методом Нельсона-Рілі

T_s , К	1 ^а ітерація			3 ^а ітерація			5 ^а ітерація		
	a	c	c/a	a	c	c/a	a	c	c/a
шихта	0,42978	0,70134	1,632	0,42983	0,70116	1,631	0,42983	0,70116	1,631
373	0,43033	0,70303	1,634	0,43047	0,70268	1,632	0,43073	0,70240	1,631
473	0,43058	0,70217	1,631	0,43067	0,70182	1,630	0,43069	0,70246	1,631
573	0,43005	0,70262	1,634	0,43018	0,70227	1,633	0,43036	0,70149	1,630
673	0,43031	0,70247	1,633	0,43079	0,70241	1,630	0,43076	0,70167	1,629
773	0,43061	0,70147	1,629	0,43135	0,70021	1,623	0,43166	0,69987	1,621
873	0,43078	0,70306	1,632	0,43124	0,70237	1,629	0,43142	0,70214	1,628
$a=0,42990$ нм, $c=0,70100$ нм $c/a=1,631$ [156]									

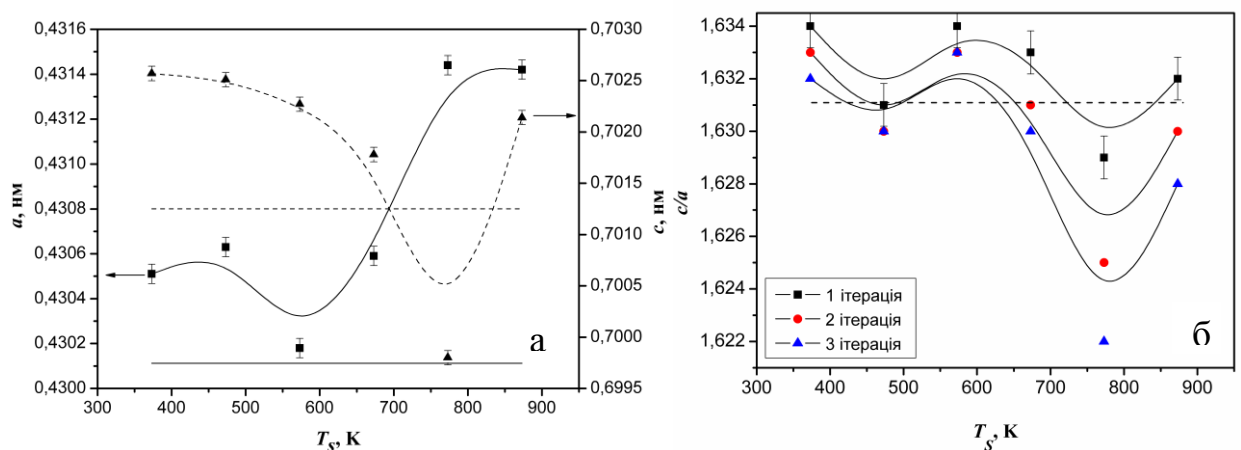


Рис. 3.11. Залежність сталих ґратки a та c (а) плівок селеніду кадмію та їх відношення c/a (б) від температури конденсації T_s . Значення, отримані після першої (■) та п'ятої ітерацій (●)

Одночасно, параметри ґратки матеріалу плівок ($a = (0,43036 \div 0,43166)$ нм, $c = (0,69987 - 0,70246)$ нм) є дещо більшими, ніж наведені у довіднику. Однак, вони добре корелюють з результатами, отриманими методом Нельсона – Рілі в роботі [80] де плівки нанесені конденсацією у вакуумі ($a = (0,42810 - 0,43040)$ нм; $c = (0,69810 - 0,70200)$ нм). Слід відзначити, що значення a та c , отримані нами, завдяки використанню методу ітерацій, є більш точними, ніж наведені у роботі [84]. Нажаль, в роботах [27-29], де плівки CdSe наносилися методом, технологічно близьким до нашого, період ґратки матеріалу не визначався.

На рис. 3.13 наведені типові графіки, які використовувалися для визначення сталої ґратки плівок ZnSe методами Нельсона -Рілі та Бредлі-Джея. Було встановлено, що значення періодів, розраховані цими методами, є близькими. Але, оскільки результати, отримані методом Нельсона –Рілі, є більш точними, в подальшому обговорюються саме вони.

В результаті досліджень було знайдено, що кубічна фаза шихти ZnSe має період ґратки, який дорівнює $a=0,56661$ нм. При зміні температури конденсації період ґратки сфалеритної фази плівок змінювався в інтервалі $a=(0,56557 \div 0,56864)$ нм. Ці результати мають добру кореляцію з даними, наведеними у JCPDS для масивного матеріалу $a=0,56688$ нм [182], та експериментальними даними $a=(0,566 \div 0,571)$ нм, отриманими за лінією (111) для плівок, нанесених у КЗО [104]. Як видно з рис. 3.13, залежність сталої ґратки від температури конденсації має складний характер. Це може бути викликано зміною стехіометрії сполуки, внаслідок її неконґруєнтного випаровування.

За лінією (101) нами був розрахований період ґратки гексагональної фази плівок ZnSe, яка була присутня в високотемпературних зразках. Ці значення лежать в інтервалі $a = (0,3975 - 0,3982)$ нм та $c = (0,6503 - 0,3982)$ нм

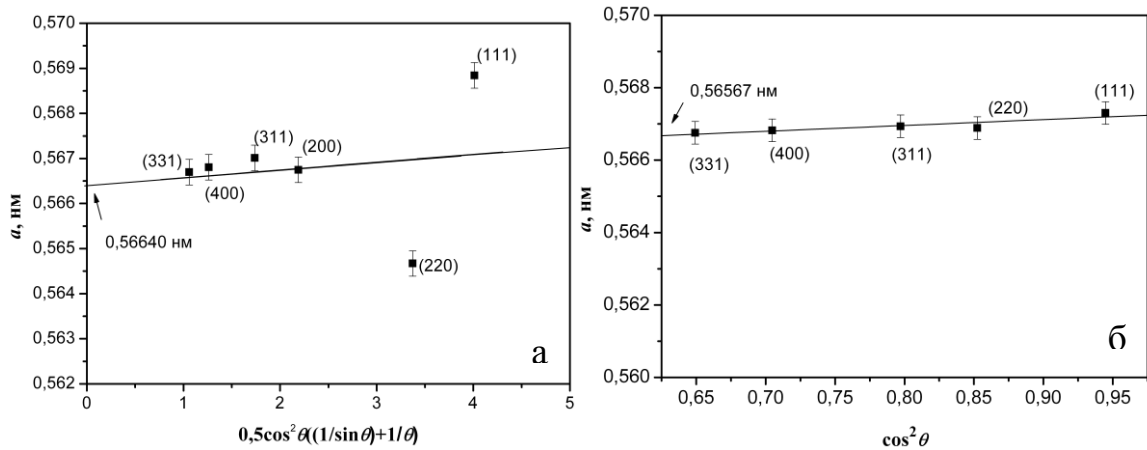


Рис. 3.12. Визначення сталої ґратки ZnSe методами Нельсона-Рілі (а) та Бредлі-Джея (б), $T_s = 773$ К.

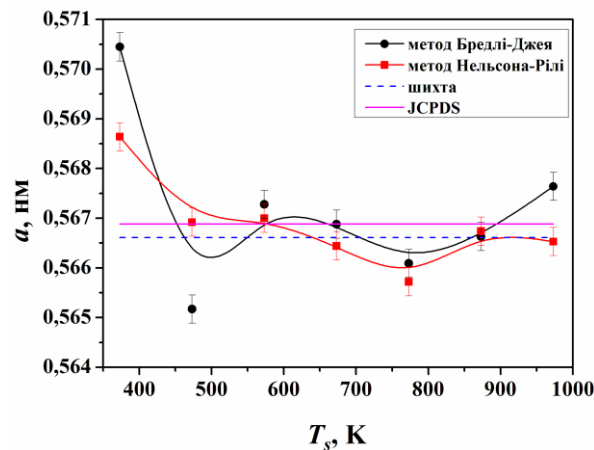


Рис. 3.13. Залежність сталої ґратки плівок ZnSe від температури конденсації

для плівок, отриманих при різних температурах нанесення. Важливо зазначити, що отримані значення є дещо меншими за дані, приведені в JCPDS ($a = 0,4003$ нм; $c = 0,6540$ нм) для гексагональної фази ZnSe [90]. Близкість значень отриманих та довідникових даних свідчить про те, що рефлекси, які спостерігалися на дифрактограмах, дійсно належать гексагональній фазі.

Визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у конденсатах CdSe проводилося за фізичним уширенням дифракційних піків (100)-(200), (101)-(202) та (002)-(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому визначити розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням

ліній (002)-(105)) та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)-(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств площин, паралельних одна одній, іноді вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21° для (002)-(105)).

Типові графіки Холла наведені на рис. 3.14. Відомо, що перетин відповідної прямої з віссю y дозволяє визначити розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному до вибраної сім'ї площин, а кут нахилу прямої до осі x - рівень мікрореформацій у плівках. Відповідні результати, отримані з використанням апроксимацій профілю рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, наведені у табл. 3.3.

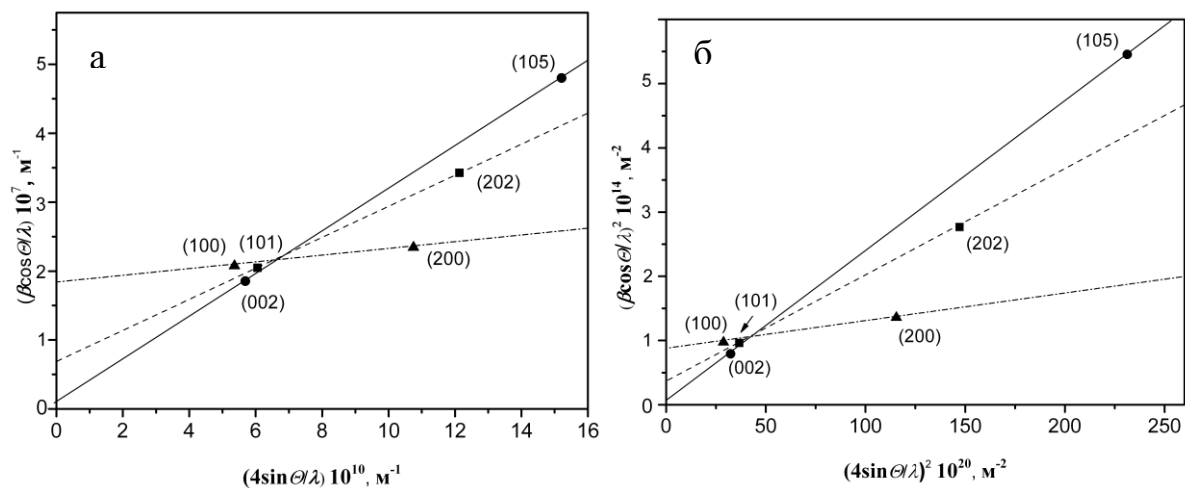


Рис. 3.14. Графіки Холла, побудовані за дифрактограмою плівки CdSe, отриманої при $T_s = 373$ К, апроксимації за Коші (а) та Гаусом (б); на графіках точкам відповідають наступні площини: ■ – (101) – (202); ▲ – (100) – (200); ● – (002) – (105).

Результати розрахунків з використанням методу згортки та виразів (2.6) і (2.7) систематизовані у табл. 3.4, та наведені, як найбільш точні, на рис. 3.15. Розміри ОКР та значення мікрореформацій, отримані з цих співвідношень, у більшості випадків є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій Коші та Гауса, і добре з ними корелюють. Це свідчить про достовірність результатів, отриманих із аналізу уширення ліній.

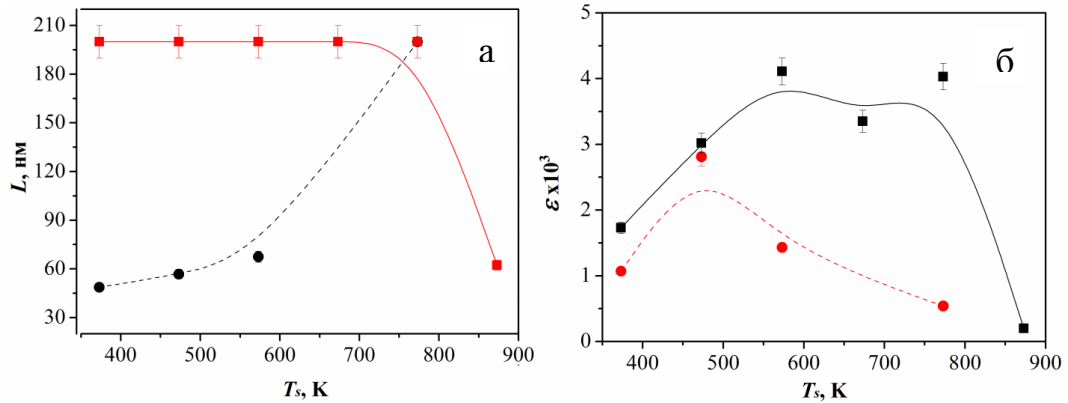


Рис. 3.15. Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР (а) та рівень мікродеформації (б) плівок CdSe. Використана апроксимація рентгенівських ліній потрійною згорткою

У подальшому нами обговорюються результати, отримані методом потрійної згортки, як більш точні (похибка визначення L , ε складала 11-16%).

Як видно з таблиці 3.4, ОКР в плівках CdSe мають витягнуту у напрямі кристалографічної осі c форму, близьку до циліндричної. Висота цих циліндрів $L_{(002)} \sim 200$ нм (більші значення є нефізичними [156]) 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 за аналогією до плівок ZnS [183].

Рівень мікродеформацій в плівках CdSe суттєво залежить від напрямку їх вимірювання. Так, мікродеформації в напрямі, паралельному кристалографічній осі c ($\varepsilon_{(002)} = (1,73-4,11) \cdot 10^{-3}$), в основному були у 2-3 рази більшими, ніж у напрямі, перпендикулярному цій осі ($\varepsilon_{(100)} = (0,54-2,81) \cdot 10^{-3}$). При цьому залежність $\varepsilon - T_s$ у обох напрямках була подібною.

Таблиця 3.4

Субструктурні властивості плівок CdSe

T_s, K	(hkl)	$L, \text{нм}$			$\varepsilon 10^3$		
		апроксимація		потрійна згортка	апроксимація		потрійна згортка
		Гаус	Коші		Гаус	Коші	
шихта	(100)-(200)	57,9	72,5	59,9	1,69	0,82	1,35
	(101)-(202)	41,6	39,9	41,6	0,87	0,52	0,62
	(002)-(105)	52,2	49,2	52,0	0,69	0,51	0,51
373	(100)-(200)	47,9	55,2	48,7	1,41	0,48	1,07
	(101)-(202)	76,6	154,8	93,2	2,87	2,30	2,58
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,76	3,58	1,73
473	(100)-(200)	50,1	82,3	56,8	3,19	2,41	2,81
	(101)-(202)	68,3	75,2	69,0	1,84	0,89	1,26
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,15	2,90	3,02
573	(100)-(200)	67,6	64,1	67,5	1,51	1,84	1,43
	(101)-(202)	36,3	50,7	38,0	2,19	3,37	2,80
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,85	3,94	4,11
673	(100)-(200)	–	–	–	–	–	–
	(101)-(202)	49,7	88,9	57,9	3,47	2,74	3,09
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,36	3,09	3,35
773	(100)-(200)	>200	>200	>200	0,49	0,30	0,54
	(101)-(202)	55,5	59,4	48,1	0,28	0,12	0,46
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,66	3,06	4,03
873	(100)-(200)	–	–	–	–	–	–
	(101)-(202)	66,9	80,7	71,3	0,28	0,21	0,24
	(002)-(105)	62,2	64,5	62,3	0,37	0,12	0,20

Величина мікродеформацій при збільшенні температури підкладки спочатку зростала, а потім швидко спадала у високотемпературних конденсатах.

Отримані нами значення розмірів ОКР $L_{(hhh)} = 38-200$ нм є більшими за наведені у роботах [25, 40, 80, 84], де досліджувалися плівки CdSe, осаджені методами термічного випаровування та гарячої стінки. Так, автори [40] спостерігали зростання розмірів ОКР $L_{(hkl)}$ від 27 до 35 нм при збільшенні температури підкладки від 473 до 623 К. Одночасно, в [25] спостерігалось зростання $L_{(hkl)}$ від 26 нм до 42 нм, при збільшенні товщини плівок CdSe ($T_s = 400$ К) від 200 до 2000 нм. Рівень мікродеформацій у шарах селеніду кадмію, отриманих авторами [16] вакуумним випаровуванням при $T_s = 493$ К, складав $\varepsilon = 5,3 \cdot 10^{-3}$, а авторами [80] – $\varepsilon = (2,63-6,52) \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 473-623$ К). Як і у нашому випадку, рівень мікродеформацій знижувався при зростанні температури підкладки [80]. Легко помітити, що рівень мікродеформацій в плівках, отриманих нами, є меншим, ніж у роботах [25, 40, 80, 84].

Необхідно відмітити, що значення розмірів ОКР, наведені у роботах [16, 21, 23] є завищеними, а значення рівня мікродеформацій – заниженими, оскільки автори не розділяли вклади у розширення дифракційних ліній внаслідок малих розмірів ОКР та присутності мікродеформацій. Таким чином, результати досліджень субструктури плівок CdSe, наведені у даній роботі, свідчать про їх більшу структурну досконалість порівняно з шарами, отриманими методом термічного випаровування та гарячої стінки в [16, 23].

Аналогічні дослідження особливостей субструктури плівок селеніду цинку були проведені нами за уширенням дифракційних піків (111)-(222) кубічної фази. Вважалося, що фізичне уширення ліній обумовлено як дисперсністю субзерен, так і присутністю мікродеформацій, що дозволило визначити розміри ОКР та рівень мікродеформацій.

Відповідно, результати розрахунків L та ε систематизовані у табл.3.5.

Таблиця 3.5

Субструктурні характеристики плівок ZnSe

$T_s, \text{ К}$	$L, \text{ нм}$			$\varepsilon \cdot 10^3$			$\sigma, 10^8 \text{ Па}$	$\rho_L, 10^{-14} \text{ лін/м}^2$	$\rho_\varepsilon, 10^{-14} \text{ лін/м}^2$	$\rho_{L\varepsilon}, 10^{-14} \text{ лін/м}^2$
	апроксимація		Згортка	апроксимація		згортка				
	Гаус	Коші		Гаус	Коші					
Шихта	55,5	65,8	70,1	1,26	0,45	1,27	1,05	6,10	0,63	1,50
373	48,6	54,8	40,9	3,61	1,53	0,55	0,46	18,00	0,12	1,10
473	42,3	65,9	39,7	3,35	2,85	1,12	0,93	19,00	0,05	0,71
573	39,7	85,3	63,8	2,34	1,92	2,04	1,69	7,40	1,60	2,60
673	50,9	122,6	76,0	2,45	2,03	1,88	1,56	5,20	1,40	2,00
773	96,6	193,8	88,8	2,49	1,96	2,32	1,93	3,80	2,10	2,10
873	37,1	44,7	76,5	1,19	1,02	1,39	1,15	5,10	0,76	1,50
973	59,2	89,6	64,4	2,29	1,52	1,94	1,61	7,20	1,50	2,40

Як видно з таблиці, значення параметрів субструктури плівок ZnSe, одержані з використанням різних апроксимацій, також добре корелюють між собою, як це й повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність отриманих результатів.

Залежності розмірів ОКР в напрямі, перпендикулярному атомним площинам (111), та рівня мікродеформацій у цьому ж напрямі, отриманих з використанням трьох різних апроксимацій, від температури підкладки, наведені на рис. 3.16.

Оскільки значення параметрів субструктури плівок ZnSe, визначені із потрібної згортки, є найбільш точними та близькими до реальних, подальше обговорення результатів будемо проводити за ними. Однак, необхідно зазначити, що загальні закономірності зміни L , ε від T_s були подібними при використанні трьох методів визначення параметрів субструктури плівок.

Встановлено, що мікронапруження у зразках змінюються в інтервалі $\sigma = 46-193$ МПа. Максимальні значення $\sigma = 193$ МПа виявилися суттєво меншими за величиною, ніж виявлені рентгенівським методом за різницею періодів ґратки у плівках та масивному матеріалі у [134] ($\sigma = 870$ МПа) у конденсатах ZnSe, нанесених методом КЗО при $T_s = 473-623$ К.

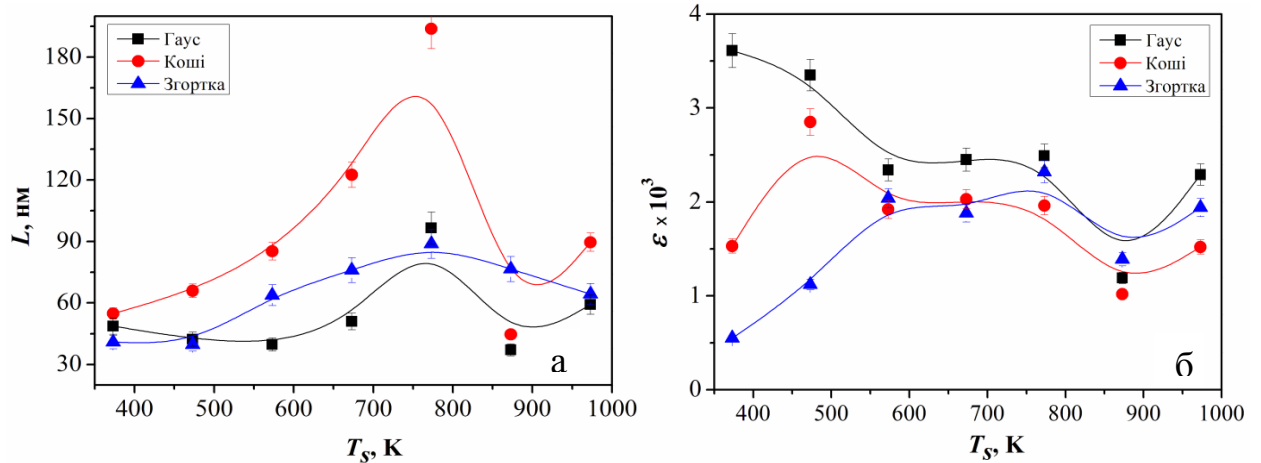


Рис. 3.16. Залежності розміру ОКР (а) та рівня мікродеформацій (б) від температури конденсації плівок селеніду цинку.

Слід відзначити, що метод визначення σ авторами [91] є сумнівним, оскільки не враховує зміну періоду ґратки плівок за рахунок зміни їх стехіометрії, включення домішок та ін.

Розмір ОКР у досліджених нами плівках ($L=40-89$ нм) був більший від знайденого у [104] за уширенням рентгенівської лінії (111) ($L=2,95-47,55$) у шарах різної товщини ($d=0,13-0,85$), нанесених методом КЗО при $T_s=573$ К. Слід також відзначити, що отримані у [104] значення L є завищеними, оскільки автори вважали, що уширення рентгенівських ліній обумовлено тільки дисперсністю мікроструктури плівок. Таким чином, результати досліджень субструктури плівок ZnSe свідчать про їх більшу структурну досконалість, порівняно з конденсатами, отриманими методом КЗО іншими авторами.

Відомо, що субграниці блоку утворюються дислокаціями, розташованими по його межах, одночасно дислокації, розташовані в об'ємі ОКР, приводять до виникнення в матеріалі мікродеформацій. Це дозволяє зробити оцінку середньої густини дислокацій у плівках ZnSe за величиною мікродеформацій ε та розміром ОКР L , з використанням співвідношень, наведених у [88]. Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі, який одночасно враховує як значення L , так і ε ,

наведено у [90].

Ці дані в межах порядку корелюють між собою. Як видно, плівки характеризуються досить низькою (див. наприклад [65] де $\rho=(0,33-2,57)\cdot 10^{15}$ лін/м² та [91] де $\rho = (1-35)\cdot 10^{15}$ лін/м²) концентрацією дислокацій, які в основному зосереджені на границях ОКР. Оскільки дислокації є рекомбінаційними центрами, полікристалічні плівки зі зниженою концентрацією цих дефектів в об'ємі та на межах ОКР можуть бути використані як базові шари приладів з покращеними приладовими характеристиками.

Висновки до розділу 3

В результаті комплексного дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних властивостей плівок CdSe та ZnSe, отриманих при різних фізико-технологічних умовах випаровування встановлено, що:

1. При низьких температурах конденсації спостерігається пошаровий ріст зерен плівок CdSe та ZnSe, що підтверджують дані фрактограм. При підвищенні T_s до рівня 1/3 температури плавлення матеріалів спостерігалась зміна цього механізму росту на стовпчастий з аксіальною текстурою росту конденсатів [002] для CdSe та [111] для ZnSe.

2. Аналіз рентгенограм показав, що плівки CdSe, одержані в інтервалі температур $T_s = (373-873)$ К, мають гексагональну, а плівки ZnSe, відповідно, кубічну структуру. У низькотемпературних конденсатах CdSe ($T_s=373-473$ К) та високотемпературних ZnSe ($T_s>773$ К) виявляються сліди метастабільної фази, концентрація якої складає 0,7-3,3% (для CdSe - сфалерит, для ZnSe – вюрцит). Ітераційним методом визначено періоди ґратки a , c та їх відношення c/a для вюрцитної фази плівок CdSe та сфалеритної ZnSe. Період ґратки матеріалів при збільшенні температури підкладки змінюється наступним чином: CdSe – $a = (0,43036-0,43166)$ нм; $c = (0,69987-0,70246)$ нм; ZnSe – $a =$

(0,56557–0,56864) нм. Ці значення добре узгоджуються з даними, отриманими для монокристалів селенідів кадмію та цинку зі стехіометричною структурою.

3. З використанням апроксимаційного методу Холла та методу потрібної згортки були визначені розміри ОКР, рівень мікронапружень та концентрація дислокацій в плівках CdSe та ZnSe.

- встановлено, що ОКР в плівках CdSe мають витягнуту у напрямі кристалографічної осі c форму, близьку до циліндричної. При підвищенні температури конденсації діаметр циліндрів збільшується, досягаючи $L_{(100)}=200$ нм у плівках, отриманих в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних, при $T_s=773$ 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 досліджених плівках ZnSe змінюється в інтервалі $L=41-89$ нм, рівень мікрODEформацій складає $\varepsilon=(0,55-2,32)\cdot 10^{-3}$. При цьому, залежність $L_{(III)}(T_s)$ має вигляд кривої з максимумом при температурі підкладки $T_s=780$ К.

4. Встановлено фізико-технологічні умови отримання високотекстурованих однофазних конденсатів CdSe та ZnSe з розміром зерна, що перевищує дифузійну довжину вільного пробігу генерованих світлом носіїв заряду, відносно великим розміром ОКР, низьким рівнем мікрODEформацій та малою концентрацією дислокацій в об'ємі стовпчастих зерен ($T_e = 1073$ К, $T_s = (600-800)$ К для CdSe), придатних для приладового використання.

РОЗДІЛ 4

ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdSe ТА ZnSe

4.1. Оптичні характеристики сполук CdSe та ZnSe [168, 174, 176, 178, 184-186]

Для приладового застосування плівок CdSe та ZnSe, наприклад, в геліоенергетиці та сенсоричі, важливою є оптимізація їх оптичних характеристик. Це і зумовило необхідність дослідження та аналізу спектральних залежностей коефіцієнтів відбиття, пропускання, поглинання конденсатів, отриманих методом термічного випарування у КЗО.

Типові спектри пропускання плівок селеніду кадмію та цинку, отриманих на скляних підкладках при різних умовах осадження, наведені на рис. 4.1.

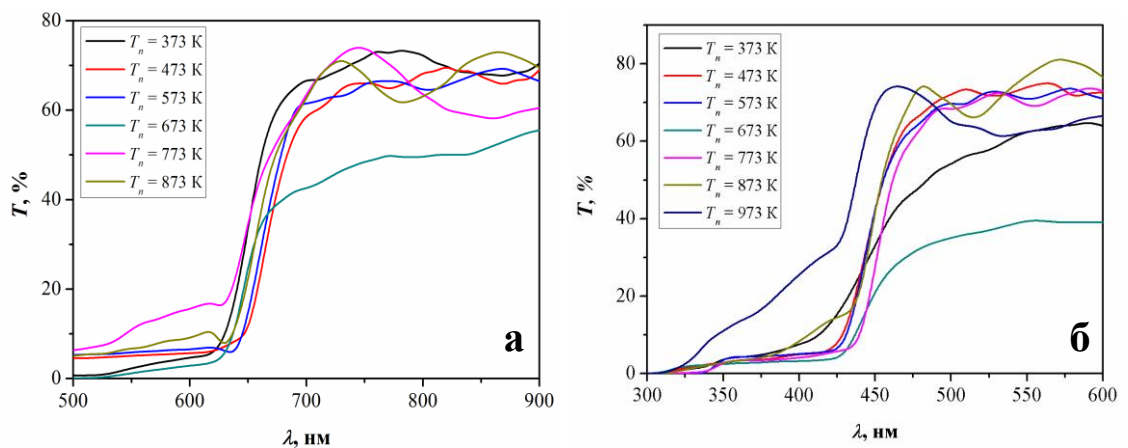


Рис. 4.1. Спектри пропускання плівок селеніду кадмію (а) та цинку (б), отриманих при різних режимах конденсації

З цього рисунка видно, що в обох випадках, при довжинах хвилі більших тих, що відповідають краю полоси поглинання матеріалу (червоній межі фотоефекту), яка складає для CdSe $\lambda = 680$ нм; ZnSe – $\lambda = 430$ нм, досліджені плівки мали достатньо високий коефіцієнт пропускання світла.

Для CdSe він складав – $T = 65-70 \%$; ZnSe – $T = 75-85 \%$. Різниця значень коефіцієнтів пропускання плівок, отриманих при різних температурах, обумовлена їх фазовим складом, особливостями структури та субструктури конденсатів. Залежність цих характеристик від температури конденсації T_s експериментально підтверджена в попередньому розділі дисертації. Найбільш високі значення T мали високотемпературні конденсати, отримані в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних, які росли за стовпчастим механізмом росту. Для них була характерною знижена концентрація структурних дефектів, таких як дислокації, ДП та границі зерен.

Як показали вимірювання, товщина плівок селеніду кадмію, що досліджувалися оптичними методами, змінювалась в інтервалі $d=(0,4 - 0,7)$ мкм; селеніду цинку - $d=(0,21 - 0,8)$ мкм. Це привело до того, що як на залежностях $R(\lambda)$, так і на $T(\lambda)$, спостерігалися максимуми і мінімуми інтенсивності, пов'язані з інтерференцією випромінювання у таких шарах. Ці інтерференційні піки свідчать про однорідність досліджених плівок за площею та можуть бути використані для додаткового визначення їх товщини.

Значення коефіцієнта пропускання плівок були використані нами для розрахунків оптичної густини шарів. Відповідні залежності оптичної густини від довжини хвилі випромінювання наведені на рис. 4.2.

На рис. 4.3 наведені типові спектри відбиття досліджених плівок.

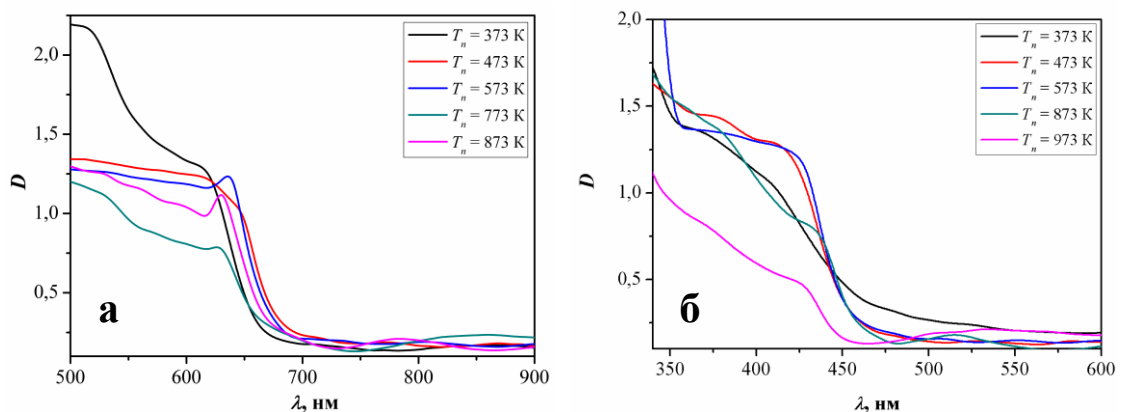


Рис. 4.2. Залежності оптичної густини від довжини хвилі в плівках селеніду кадмію (а) та цинку (б) при різних умовах нанесення.

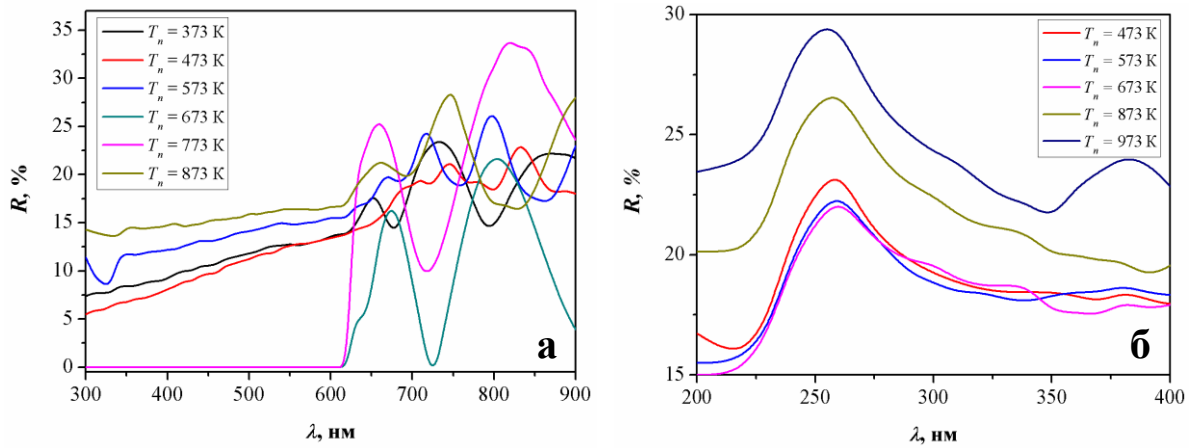


Рис. 4.3. Спектри відбивання плівок селеніду кадмію (а) та цинку (б)

Коефіцієнт відбивання від плівок CdSe сягав значення $R = 34\%$, ZnSe – $R = 28\%$. Зі збільшенням температури підкладки коефіцієнт відбивання дещо зменшувався, що можна пояснити наявністю пірамідального рельєфу поверхні високотемпературних конденсатів. У плівках селеніду кадмію з малою товщиною ($T_s > 573$ K) з'являються яскраво виражені максимуми та мінімуми інтенсивності, які пов'язані з явищем інтерференції випромінювання в досліджуваних шарах. Дані піки, які в меншій ступені також присутні і в плівках селеніду цинку, свідчать про однорідність шарів за своєю площею.

Низьке значення R у широкому інтервалі довжин хвиль свідчить про перспективність використання плівок селеніду цинку як антивідбивного покриття SE, в той час як високе значення T – як оптичного вікна таких елементів.

В якості активних поглинаючих шарів SE в наш час широко використовуються плівки CdSe, тому поглинальні властивості даної сполуки необхідно розглянути більш поглиблено. Спектри поглинання плівок селеніду кадмію приведені на рис. 4.4.

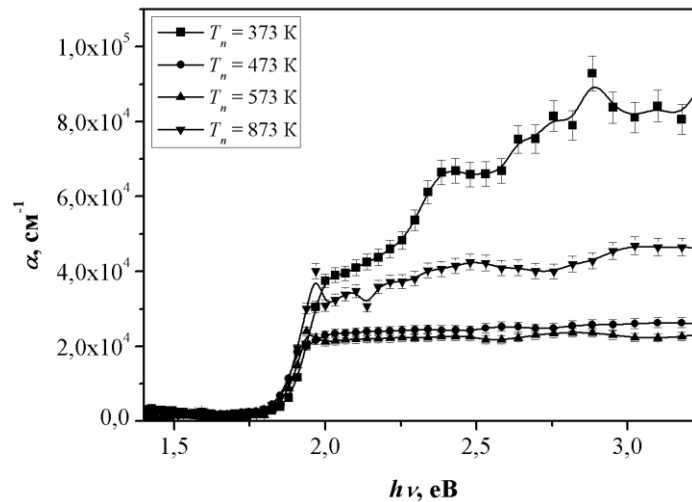


Рис. 4.4. Спектр поглинання плівок CdSe, отриманих при різних температурах підкладки.

В результаті проведених розрахунків, коефіцієнт поглинання даних плівок в області енергій випромінювання, більших за оптичну ширину забороненої зони, досягає значення $\alpha = (2 \times 10^4 - 9 \times 10^4) \text{ cm}^{-1}$. Одержані результати свідчать про те, що даний матеріал має здатність поглинати значну кількість падаючого на нього світлового випромінювання. Залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для плівок CdSe та ZnSe наведені на рис 4.5.

Як видно з рис. 4.5а, на залежностях $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ у більшості випадків спостерігаються дві лінійні ділянки, екстраполяція яких дозволяє отримати два різних значення енергій. Менші значення $E_{gl}=(1,67-1,74) \text{ eV}$ відповідають ширині забороненої зони матеріалу. Ці значення добре корелюють з шириною забороненої зони об'ємних монокристалів CdSe. Згідно з [187], при кімнатній температурі їх $E_{gl}=1,71 \text{ eV}$, коли $E \perp c$, і $E_{gl}=1,73 \text{ eV}$, коли $E \parallel c$. Отримані значення ширини забороненої зони плівкових конденсатів $E_{gl}=(1,73-1,74) \text{ eV}$ свідчать про присутність в таких шарах яскраво вираженої текстури, при якій вісь c кристалічної ґратки є перпендикулярною до підкладки. Це підтверджується рентгендифрактометричними дослідженнями плівок, які виявляють текстуру росту [002].

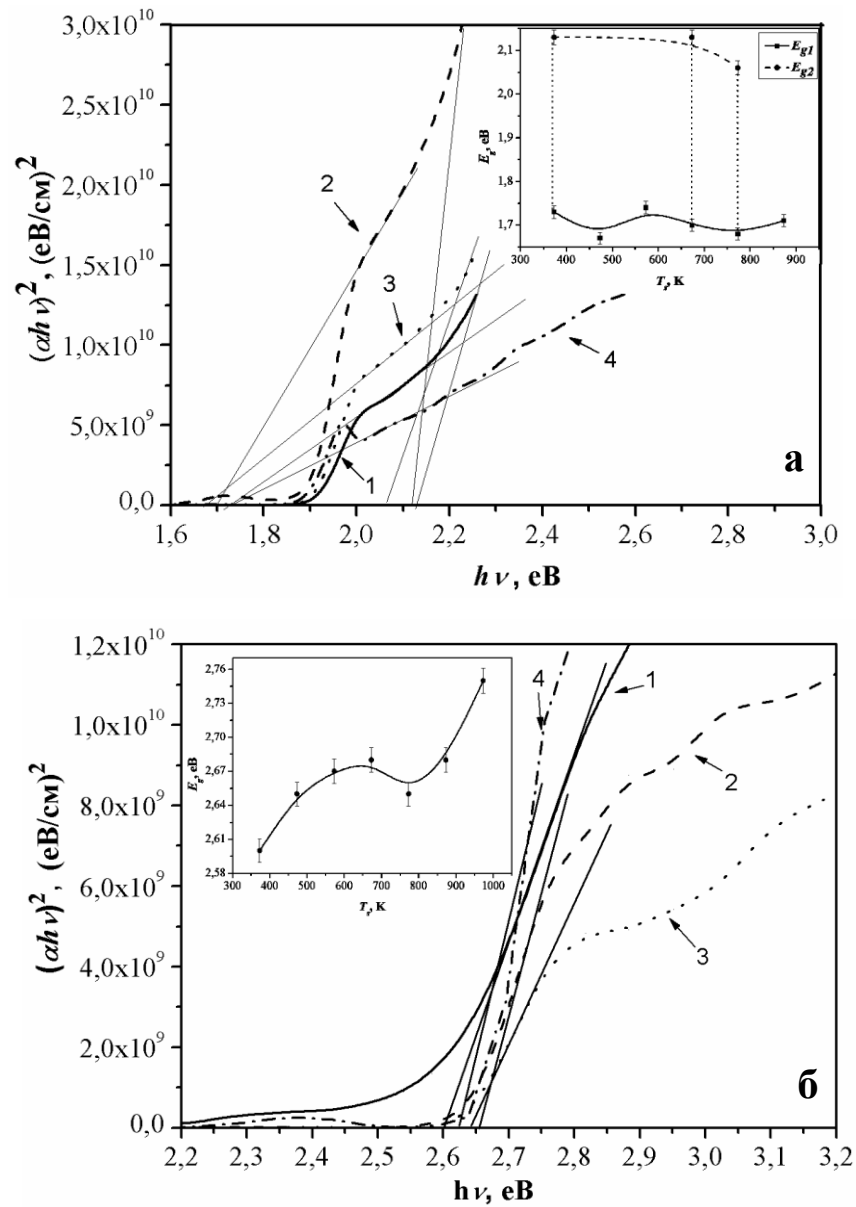


Рис. 4.5. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ залежності плівок CdSe (а) та ZnSe (б), отриманих при $T_e = 973$ К (CdSe); 1073 К (ZnSe), та різних T_s , К: 1 – 373; 2 – 673; 3 – 773; 4 – 873. На вкладках приведені залежності оптичної ширини 33 від температури підкладки T_s .

Дещо нижчі значення ширини забороненої зони плівкових конденсатів $E_{g1}=(1,68-1,71)$ еВ, нанесених вакуумним випаровуванням, були отримані в [89].

В роботі [12] автори дослідили зміну ширини забороненої зони плівок CdSe, отриманих методом гарячої стінки при температурі підкладки $T_s=400$ К, в залежності від їх товщини. Було встановлено, що при збільшенні d від 350 нм до 1800 нм E_{g1} зменшувалась від 1,69 до 1,61 еВ. Ці значення енергій також є дещо меншими, ніж знайдені нами. Більш низькі, порівняно з масивними монокристалами, значення E_{g1} можуть бути обумовлені великою кількістю дефектів у плівках.

Більші значення енергій, 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 в наслідок спін-орбітальної взаємодії, нижньою валентною зоною матеріалу (точка Γ_7 на зонній діаграмі). Дійсно, якщо врахувати що у сполучі енергія спін-орбітальної взаємодії $\Delta_0=0,404$ еВ, легко отримати, що енергетичний зазор $E_{g2} = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$ для масивних кристалів з гексагональною структурою та різних їх орієнтацій відносно напрямку падіння світла буде складати $E_{g2}=(2,11-2,13)$ еВ. Ці значення дуже добре співпадають з отриманими експериментально. Слід зазначити, що подібні переходи спостерігалися у роботі [85], де для плівкових зразків, нанесених термічним випаровуванням, були отримані енергії $E_{g2}=(1,87-2,25)$ еВ. Тут нижнє значення є характерним для щойно нанесених плівок CdSe, а верхнє – для відпалених на повітрі при 673 К.

У випадку з плівками селеніду цинку (рис.4.5б), залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ були апроксимовані, як правило, за прямою лінією. Енергії, що відповідають точкам перетину цих ліній з віссю абсцис, дозволяють визначити ширину ЗЗ, яка, в залежності від фізико-технологічних умов конденсації, варіювалась в межах $E_g = (2,569-2,75)$ еВ. Точність визначення E_g складала $\pm 0,01$ еВ. Дані результати добре співпадають з наведеними в [127] для плівок, отриманих методом вакуумного випарування (2,58-2,68 еВ), та з довідниковими даними

(2,67 eV) [187]. Збільшення ширини 33 плівок ZnSe при зростанні температури конденсації, можна пояснити збільшенням кількості гексагональної фази у плівках ZnSe при підвищенні температури конденсації, внаслідок чого і відбувається зростання E_g . Це припущення підтверджується даними структурних досліджень шарів ZnSe, які свідчать про збільшення кількості гексагональної фази у високотемпературних конденсатах (розділ 3).

З використанням формул, наведених у розділі 2, за даними проведених оптичних досліджень, в подальшому були розраховані коефіцієнти заломлення (n) та екстинкції (k) плівок селенідів кадмію та цинку при різних довжинах хвилі випромінювання. За цими величинами в подальшому можна знайти реальну ε_1 та уявну ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок. Спектральні залежності цих коефіцієнтів для цих сполук наведені на рис. 4.6.

Встановлено, що значення коефіцієнту заломлення плівок CdSe змінюються в інтервалі $n=2,23-2,74$, що добре корелює з величинами, наведеними у довіднику [187] для масивного напівпровідника $n=2,50-2,65$ ($\lambda=700-1000$ нм).

Значення коефіцієнта заломлення селеніду кадмію, що лежать в інтервалі $n=2,00-2,60$ отримали автори [21] для шарів CdSe товщиною $d = 300-1800$ нм, нанесених методом гарячої стінки у вакуумі. Коефіцієнт екстинкції k досліджених плівок CdSe був суттєво менший, ніж n , і змінювався від $4,6 \cdot 10^{-3}$ до $4,4 \cdot 10^{-2}$.

Спадаючий вигляд залежності $n(\lambda)$ та $k(\lambda)$ мали і для плівок ZnSe.

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції, з використанням співвідношень (2.16-2.17), нами були знайдені реальна ε_1 та уявна ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок ZnSe. Спектральні залежності цих параметрів представлені на рис. 4.7.

Як видно з рис. 4.7, характер змін реальної та уявної частин оптичної діелектричної сталої є тотожним до того, що спостерігався для оптичних констант $k(\lambda)$ та $n(\lambda)$, тобто їх значення монотонно зменшуються зі збільшенням довжини хвилі падаючого випромінювання.

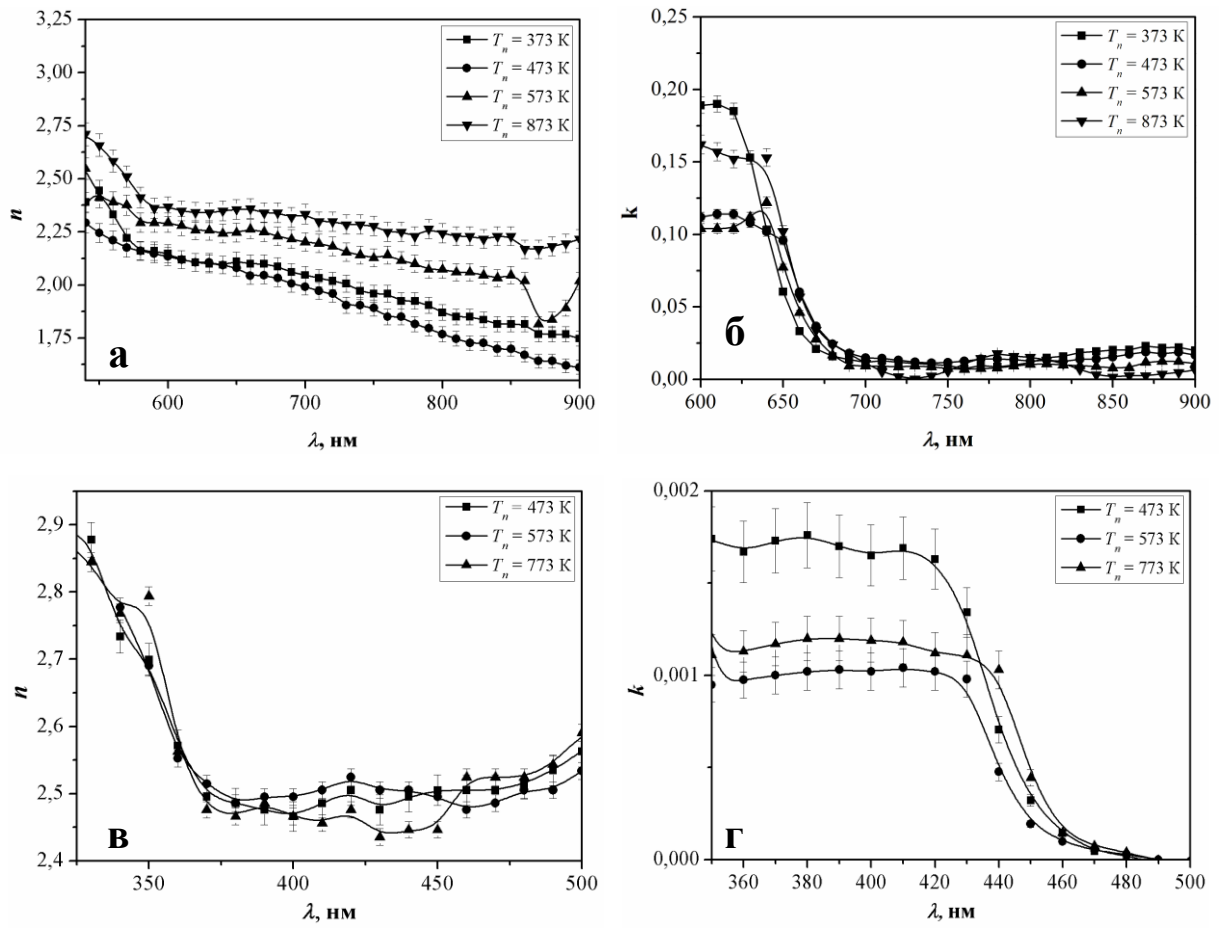


Рис. 4.6. Спектральні розподіли коефіцієнтів заломлення (а, в) та екстинції (б, г) шарів селеніду кадмію (а, б) та цинку (в, г) при різних умовах нанесення.

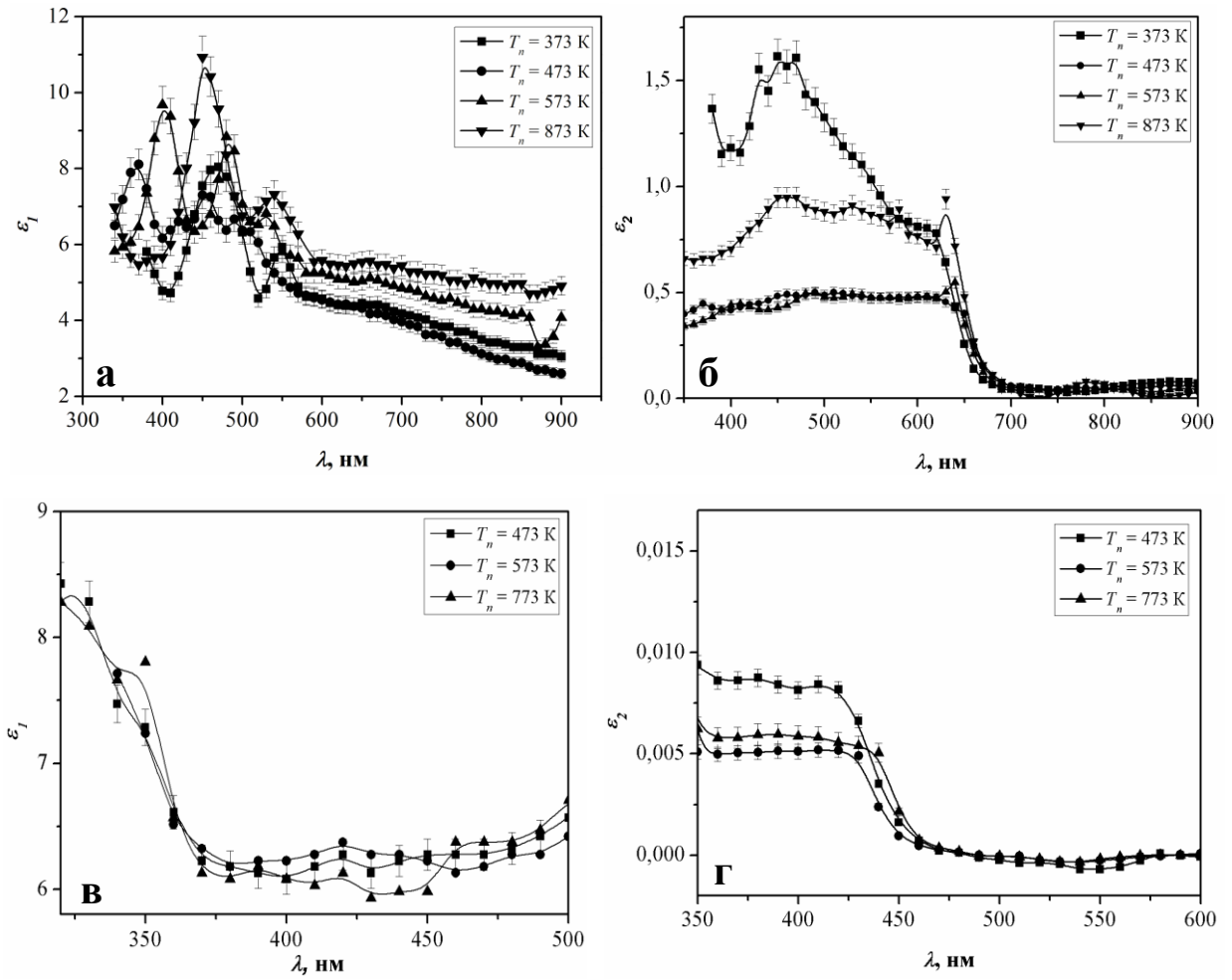


Рис. 4.7. Спектральні розподіли реальної (а, в) та уявної (б, г) діелектричних сталих плівок CdSe (а, б) та ZnSe (в, г).

Необхідно підкреслити, що уявна частина діелектричної сталої плівок селеніду цинку ε_2 виявилася меншою майже на два порядки від її реальної частини ε_1 . При довжині хвилі $\lambda = 450$ нм, значення реальної та уявної частин оптичної діелектричної сталої сполук для різних зразків лежали в інтервалі: CdSe – $\varepsilon_1 = 6,8-10,6$ та $\varepsilon_2 = 0,4-1,6$; ZnSe – $\varepsilon_1 = 5,9-6,4$ та $\varepsilon_2 = 0,005-0,025$. Середні значення при цьому становлять $\varepsilon_{1(CdSe)} = 8,65$, $\varepsilon_{2(CdSe)} = 1,46$, $\varepsilon_{1(ZnSe)} = 6,15$ та $\varepsilon_{2(ZnSe)} = 0,015$ відповідно. Ці значення теж непогано корелюють з одержаними в інших дослідженнях [73, 88-92].

Значення оптичних коефіцієнтів та констант (E_g , n , k , ε_1 та ε_2) для плівок селенідів кадмію та цинку, розраховані при довжині хвилі $\lambda = 550$ нм, систематизовані у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Деякі оптичні характеристики плівок CdSe та ZnSe, отриманих при різних T_s ($\lambda=550$ нм)

T_s , К	E_{g1} , eV	E_{g2} , eV	n	k	ε_1	ε_2
CdSe						
373	1,73	2,13	2,45	$2,11 \cdot 10^{-1}$	5,93	1,03
473	1,67	–	2,44	$1,06 \cdot 10^{-1}$	5,03	0,48
673	1,70	2,13	2,66	$3,43 \cdot 10^{-1}$	2,64	1,14
773	1,68	2,06	2,96	$1,8 \cdot 10^{-1}$	8,70	1,06
873	1,71	–	2,66	$1,63 \cdot 10^{-1}$	7,04	0,87
ZnSe						
373	2,78	–	1,35	$3,72 \cdot 10^{-4}$	1,83	$1,01 \cdot 10^{-3}$
473	2,75	–	2,81	$1,23 \cdot 10^{-4}$	7,90	$0,69 \cdot 10^{-3}$
673	2,68	–	1,61	$4,47 \cdot 10^{-4}$	2,60	$1,44 \cdot 10^{-3}$
773	2,72	–	2,72	$3,30 \cdot 10^{-5}$	7,38	$0,18 \cdot 10^{-3}$
873	2,70	–	3,10	$3,38 \cdot 10^{-4}$	9,63	$2,10 \cdot 10^{-3}$
973	2,74	–	3,24	$1,82 \cdot 10^{-4}$	10,51	$1,18 \cdot 10^{-3}$

Як свідчать проведені дослідження оптичних констант плівок ZnSe, отриманих методом термічного випарування в КЗО, завдяки високим значенням коефіцієнтів пропускання і заломлення в широкому діапазоні довжин хвиль та низькому рівню відбивання світла від поверхні, вони мають

перспективу застосування в якості віконних шарів ГП СЕ з поглинальним шаром з CdTe, CIGS або ZSTS (Se). Плівки ж селеніду кадмію можуть бути використані в якості поглинальних шарів СЕ, або як складові елементи фотоактивних пристроїв.

4.2. Дослідження низькотемпературної фотолюмінесценції плівок CdSe [167]

Типові спектри фотолюмінесценції плівок CdSe, отримані при температурі вимірювання 4,7 К, наведені на рис. 4.8 а. В подальшому вони перебудовувалися у координатах «відносна інтенсивність - енергія випромінювання» (рис. 4.8 б). На рисунку наведено спектри від високотемпературних конденсатів CdSe (криві 1 та 2 відповідають температурам підкладки T_s 893 та 773 К), які, у наслідок своїх структурних особливостей, викликають підвищений інтерес дослідників завдяки можливості приладового використання. Як видно з рис. 4.8, у цих спектрах спостерігається велика кількість ліній, енергії яких вказані на рисунку. Аналіз та інтерпретацію піків у спектрах люмінесценції проведено на основі наявних літературних даних, зокрема, представлених у роботах [42, 114].

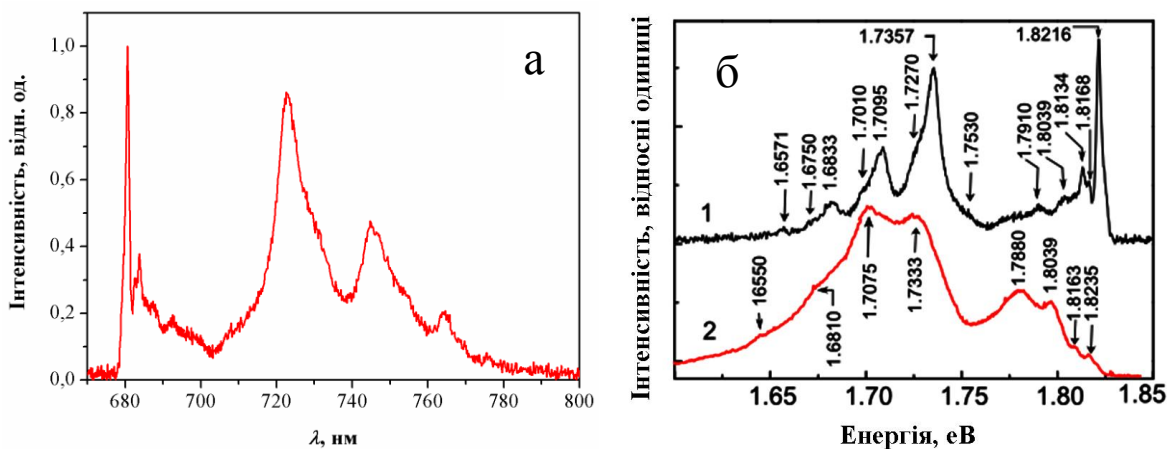


Рис. 4.8. Спектри фотолюмінесценції, зняті при $T=4,5$ К від плівок CdSe, отриманих при $T_e = 973$ К та різних T_s , К: 873 К (1); 773 К (2)

У спектрах низькотемпературної фотолюмінесценції від плівок CdSe реєструються піки, пов'язані з оптичними переходами за участю вільних (X) та зв'язаних на нейтральному донорі (D^0X) екситонів, переходи типу зона провідності – донорна домішка ($e-D$), донор-акцепторні переходи (ДАП), а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів різного типу (LO - повторення).

Як видно з рисунку 4.8 б (крива 1), у довгохвильовій частині спектру фотолюмінесценції наявна група близько розташованих піків достатньо високої інтенсивності в інтервалі енергій 1,65-1,75 еВ. Найбільшу інтенсивність має лінія з енергією 1,7357 еВ, яка відповідає донор-акцепторному переходу I_{DAPI} . Необхідно відмітити, що присутність інших інтенсивних ліній при енергіях 1,7095 еВ, 1,6833 еВ та 1,6571 еВ, пов'язана з 1LO-, 2LO- та 3LO- фононними повтореннями лінії I_{DAPI} [114].

Енергію випромінювання світла, яка пов'язана із нуль-фононою лінією I_{DAPI} , можна розрахувати використавши наступне рівняння [188]:

$$E = E_g - (E_D + E_A) + e^2/\epsilon_0\epsilon R, \quad (4.1)$$

де E_g – ширина забороненої зони матеріалу;

E_D та E_A – енергії іонізації донорних та акцепторних центрів;

$e^2/\epsilon_0\epsilon R$ – енергія Кулонівської взаємодії для двох іонізованих домішкових центрів (ДАП), розділених відстанню R ;

ϵ_0, ϵ – діелектрична стала матеріалу, що досліджується;

e – заряд електрона.

Відомо, що енергія іонізації мілких акцепторів в CdSe складає 109 меВ [187]. Цей акцепторний центр, пов'язаний із атомами заміщення Li або Na (Li_{Cd}, Na_{Cd}). Відповідні домішкові атоми є типовими залишковими домішками в сполуках A_2B_6 [190]. Енергія іонізації мілких донорних центрів, які пов'язані з міжвузловими атомами Li (Li_i), складає 19,0 меВ [191]. Знаючи енергію I_{DAPI} зі співвідношення (4.1) нами було розрахована середня відстань

між атомами у ДАП, при цьому були взяті наступні значення енергії забороненої зони матеріалу при 4,5 К – $E_g=1,841$ еВ [192] та розмір діелектричної сталої – $\epsilon=10$ [193]. В результаті розраховане значення R_1 склало 6,3 нм.

У довгохвильовій області спектрів фотолюмінесценції від плівок CdSe, крім обговорених, спостерігаються ще піки при енергіях 1,7270 еВ, 1,7008 еВ та 1,6746 еВ, які можуть бути пов'язані з рекомбінацією інших ДАП та їх фононними повтореннями. Необхідно відмітити, що присутність атомів фосфору у селеніді кадмію призводить до утворення мілких акцепторних рівнів з енергією $E_V + 0,083$ еВ [192]. Тому, виявляється можливою рекомбінація ДАП за участю даного акцепторного центру. Як відомо з літературних даних, на спектрах ФЛ від селеніду кадмію рівень, пов'язаний з атомами фосфору, спостерігається при енергіях 1,753 еВ [189]. Таким чином, з рис. 4.8 видно, що пік при 1,753 еВ може бути ідентифікований як безфононна лінія I_{DAP2} . Інші піки при значеннях енергії 1,7270 еВ, 1,7008 та 1,6746 еВ відповідають 1LO -, 2LO - та 3LO фононним повторенням основної лінії. Подальший аналіз спектрів ФЛ у короткохвильовій області дозволяє виявити присутність малої концентрації залишкових атомів Р в плівках селеніду кадмію.

Звичайно, плівки CdSe є нестехіометричними, відповідно вони можуть містити як вакансії селену та кадмію, так і міжвузлові атоми металу та халькогену. При надлишку кадмію під час отримання в плівках CdSe утворюються вакансії селену та (або) міжвузлові атоми Cd (Cd_i), які є донорними центрами. Донорний рекомбінаційний рівень I_{DAP2} , пов'язаний з міжвузловими атомами Cd_i з енергією залягання $E_c-0,014$ еВ [191]. У відповідності до співвідношення (4.1), беручи до уваги енергію активації акцепторних центрів, пов'язаних з присутністю атомів фосфору ($E_V + 0,083$ еВ), та енергію донорних центрів, пов'язану з міжвузловими атомами Cd_i ($E_c-0,014$ еВ), для лінії I_{DAP2} , за аналогією до розрахунків, наведених вище, можемо отримати наступне значення для відстані між атомами ДАП $R_2 = 15,2$

нм.

Поряд з мілкими донорними та акцепторними центрами, плівки селеніду цинку можуть також містити у собі центри, що утворюють у забороненій зоні матеріалу більш глибокі рівні. Наприклад, наявність центрів, пов'язаних з такими традиційними залишковими домішками, як атоми срібла та міді, призводить до появи у спектрах ФЛ чітких піків відносно високої інтенсивності, розташованих у довгохвильовому спектральному діапазоні при енергіях 1,50 еВ та 1,33 еВ. [192]. Як видно з рис. 4.8, піки на наших експериментальних спектрах ФЛ в цьому спектральному діапазоні не виявляються. Це свідчить про відсутність даних домішкових атомів в досліджених плівках CdSe. В роботах інших авторів спостерігалися також глибокі рівні, пов'язані з присутністю вакансій селену з енергіями $E_c - 0,22$ еВ та $E_c - 0,40$ еВ [190]. Також в цих роботах спостерігалися глибокі рівні з наступними рівнями енергій: $E_c - 0,12$ еВ та $E_c - 0,28$ еВ, які викликані структурними дефектами, що виникали в процесі отримання плівок [189]. На отриманих нами спектрах ФЛ від плівок CdSe, піки, пов'язані з вказаними внутрішніми дефектами, були відсутні.

Окрім зональних спектрів ФЛ, вигляд яких визначається рекомбінацією носіїв заряду на власних точкових дефектах та залишкових домішках, в напівпровідникових полікристалічних плівках також має місце емісія, пов'язана з протяжними дефектами, такими як дислокації [192]. Поява дислокацій в плівках селеніду кадмію може бути пов'язана, наприклад, з виникненням мікронапружень в процесі їх росту, крім цього, дислокації утворюють границі ОКР, з яких складаються кристаліти. Зміни спектрів низькотемпературної ФЛ кристалів CdSe під час їх пластичної деформації досліджені в роботі [188]. Авторами виявлені піки ФЛ при енергіях 1,765 еВ та 1,792 еВ, що викликані присутністю дислокацій та їх подальшим зміщенням під дією зовнішніх сил [190]. В нашому випадку, в спектрах ФЛ плівок селеніду кадмію, отриманих при $T_s = 873$ К, в спектральному діапазоні 1,75–1,81 еВ спостерігаються лише слабкі за інтенсивністю піки. Це

свідчить про те, що густина дислокацій в плівках, нанесених при даній температурі підкладки, є відносно малою. Отримані результати добре корелюють з даними, отриманими раніше. Нами було показано, що рівень мікронапружень в плівках, нанесених при $T_s = 873$ К, є меншим в порівнянні з шарами, нанесеними при більш низьких температурах конденсації, в той же час отримані нами плівки були більш структурно досконалішими, ніж отримані іншими авторами.

Більше інформації про наявність та природу власних дефектів і залишкових домішок можна отримати з аналізу спектрів ФЛ на їх екситонній ділянці. З рис. 4.8 (крива 1) видно, що на короткохвильовій ділянці спектру при 1,8216 еВ спостерігається чітко виражена лінія з великою інтенсивністю. Енергетичне положення даної лінії свідчить про те, що вона обумовлена рекомбінацією екситонів, локалізованих на нейтральному донорі D^0X , що є характерним для кристалів селеніду кадмію n – типу провідності [190]. Звідси можна визначити енергію зв'язаного екситону, оскільки енергія вільного екситону в монокристалах CdSe складає 1,825 еВ [191]. Було встановлено, що вона має значення 3,4 меВ.

Раніше, лінія ФЛ з енергією 1,8216 еВ, спостерігалася авторами [189] в плівках CdSe, отриманих методом лазерної абляції, нанесених на підкладки з сапфіру. В цьому випадку, інтенсивність лінії D^0X була дуже слабкою в порівнянні з інтенсивністю рівня з енергією 1,75 еВ, викликаною рекомбінацією ДАП, що містили в собі мілкі акцепторні рівні. Необхідно також відмітити, що напівширина цієї лінії була порядку 10 меВ [190]. В нашому випадку, напівширина лінії D^0X була в три рази меншою та складала приблизно 3,0 меВ. Той факт, що ми мали змогу спостерігати вузьку екситонну лінію високої інтенсивності, свідчить про те, що отримані плівки селеніду кадмію мали високу оптичну якість. Крім того, наявність у спектрі ФЛ лінії D^0X свідчить про те, що конденсати, отримані при $T_s = 873$ К (як і при 973 К), мали n – тип провідності.

Виходячи з вищевикладеного аналізу спектрів, можна прийти до

висновку, що в досліджених шарах селеніду кадмію концентрація нейтральних акцепторних центрів є досить малою. Поява у спектрах ФЛ від плівок лінії D^0X може бути обумовлена присутністю донорних рівнів, створених міжвузловими атомами Cd_i або залишковими домішками $Na(Li)$, що знаходяться у міжвузлях $((Na)_i, (Li)_i)$. Необхідно зазначити, що подібні донорні центри спостерігалися у кристалах CdSe, наприклад, у [188].

На досліджених спектрах ФЛ також спостерігалися вузькі лінії малої інтенсивності з енергією близькою до енергії D^0X -лінії (1,8168 еВ та 1,8134 еВ). Вони можуть бути пов'язані з випромінювальною рекомбінацією екситонів, зв'язаних на мілких акцепторах (лінія I_1), які обумовлені присутністю атомів залишкових домішок Li, Na або Cu. Перша лінія добре узгоджується з енергією лінії I_1 , яка присутня в монокристалах селеніду кадмію, слабо легованих атомами Li або Na [190]. Наявність атомів фосфору в плівках CdSe викликає появу у спектрах ФЛ лінії I_1 при енергії 1,8191 еВ [189]. З рисунку видно, що ця лінія практично не спостерігається в плівках селеніду кадмію, отриманих при $T_s = 873$ К.

У випадку плівок, отриманих при $T_s = 773$ К (рис. 4.8, крива 2), інтенсивність лінії D^0X при енергії 1,8235 еВ є незначною. Це свідчить про те, що концентрація донорів в плівках, нанесених при $T_s = 773$ К, є значно меншою за концентрацію донорів у плівках, отриманих при $T_s = 873$ К. Необхідно зазначити, що в цьому випадку інтенсивність лінії пов'язаної з зв'язаним екситоном A^0X з енергією 1,8163 еВ є близькою за інтенсивністю до лінії D^0X . Відповідно до [192], зменшення концентрації донорів у плівках, отриманих при $T_s = 773$ К, можна пояснити збільшенням в них концентрації дислокацій. В цих конденсатах також спостерігається збільшення інтенсивності ліній ФЛ при енергіях 1,8039 еВ та 1,7880 еВ, які, скоріш за все, пов'язані з невідомими акцепторами.

В нашому випадку енергії зв'язку екситонів дорівнюють 21,1 меВ та 37,0 меВ. Беручи до уваги наявність кореляції між енергією акцепторної домішки E_A та енергією зв'язку екситонів E_{ex} ($E_{ex} \approx 0,1E_A$ [192]), можна

визначити значення енергії E_A . Для досліджених плівок ми знайшли такі значення енергій активації акцепторів: $E_A^1 = 0,211$ еВ та $E_A^2 = 0,370$ еВ, відповідно. Наявність даних акцепторних рівнів може бути викликана збільшенням концентрації дислокацій в плівках. Про це свідчить, наприклад, збільшення рівня мікродеформацій від $\epsilon=0,1 \cdot 10^{-3}$ до $4,0 \cdot 10^{-3}$ в плівках CdSe, отриманих при $T_s=873$ К порівняно з отриманими при $T_s=773$ К.

Піки ФЛ з високою інтенсивністю при енергіях 1,7333 еВ та 1,7075 еВ відповідають безфононній лінії I_{DAPI} та її фононному повторенню 1LO. У спектрах плівок спостерігалися також фононні повторення 2LO та 3LO при енергіях 1,681 еВ та 1,655 еВ. Крім цього для зразка, отриманого при $T_s=873$ К виявлено ефект довгохвильового зміщення лінії I_{DAPI} . Цей ефект може бути викликаний зміною відстані R_l між атомами ДАП. Розрахунки з використанням співвідношення (4.1), дають такі значення $R_l = 7,0$ нм. Це свідчить про те, що концентрація залишкових домішок Li(Na) у плівках, отриманих при $T_s = 773$ К, є меншою, ніж у нанесених при $T_s = 873$ К. Даний факт може бути пояснений підвищеною дифузією атомів домішки з підкладки у більш високотемпературні конденсати.

4.3. Дослідження спектрів Раманівського розсіювання плівок ZnSe [193-195]

Раманівська спектроскопія є потужним методом дослідження складу та якості кристалічної структури напівпровідникових сполук. На даний момент в основному досліджені раманівські спектри об'ємних монокристалів ZnSe, результатів вивчення спектрів комбінаційного розсіювання від плівок селеніду цинку опубліковано дуже мало [98, 123]. Саме тому вивчення спектрів комбінаційного розсіювання від полікристалічних плівок ZnSe, отриманих при різних режимах осадження, є актуальним.

Дослідження конденсатів ZnSe методом раманівської спектроскопії проводилось при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометрів

TRIAХ 320 та TRIAX 550. Були використані плівки ZnSe, нанесені при наступних температурних режимах: $T_s = (373-673)$ К; $T_e = 1073$ К; час випаровування $t = 10$ хв.

Спектри раманівського розсіювання від плівок селеніду цинку, отримані з використанням спектрофотометра TRIAX 320, наведені на рис. 4.9. На представлених спектрах спостерігаються піки при наступних частотах: $(248-251)$ см^{-1} ; $(491-500)$ см^{-1} ; $(734-749)$ см^{-1} ; $(994-998)$ см^{-1} ; $(1248-1251)$ см^{-1} , $(1599-1600)$ см^{-1} . За літературними даними [133] ці піки були інтерпретовані нами як фонони повторення LO моди: LO1 – 251 см^{-1} ; LO2 – 499 см^{-1} ; LO3 – 748 см^{-1} ; LO4 – 998 см^{-1} ; LO5 – 1250 см^{-1} . На жаль, лінія пов'язана з TO модою, на спектрах не спостерігалась, оскільки технологічні можливості лазера не дозволяли фіксувати її положення. Положення піків на спектрах комбінаційного розсіювання від плівок приблизно співпадали з положеннями, характерними для монокристалічного селеніду цинку. Крім того, у спектрах від зразка, отриманого при $T_s = 553$ К, спостерігалися додаткові піки при частотах 688 , 1460 та 1580 см^{-1} . На нашу думку, ці піки може давати матеріал підкладки.

В подальшому, для більш точного визначення положення піків у спектрах, ми застосували числове диференціювання кривих. Результати визначення положення піків у спектрах комбінаційного розсіювання з використанням диференціювання наведені у табл. 4.2.

В подальшому, для більш якісного знімання раманівських спектрів та точнішого визначення положення піків інтенсивності у спектрах, був використаний більш досконалий спектрофотометр TRIAX 550 з більшим розрізненням (1800 лін/см), Відповідні спектри наведені на рис. 4.10. Як видно з рисунку, у цих спектрах спостерігаються чотири, а іноді п'ять піків інтенсивності, обумовлених фононними повтореннями LO моди. На отриманих спектрах, на відміну від попередніх досліджень, спостерігається також пік, пов'язаний з TO модою при частоті 207 см^{-1} .

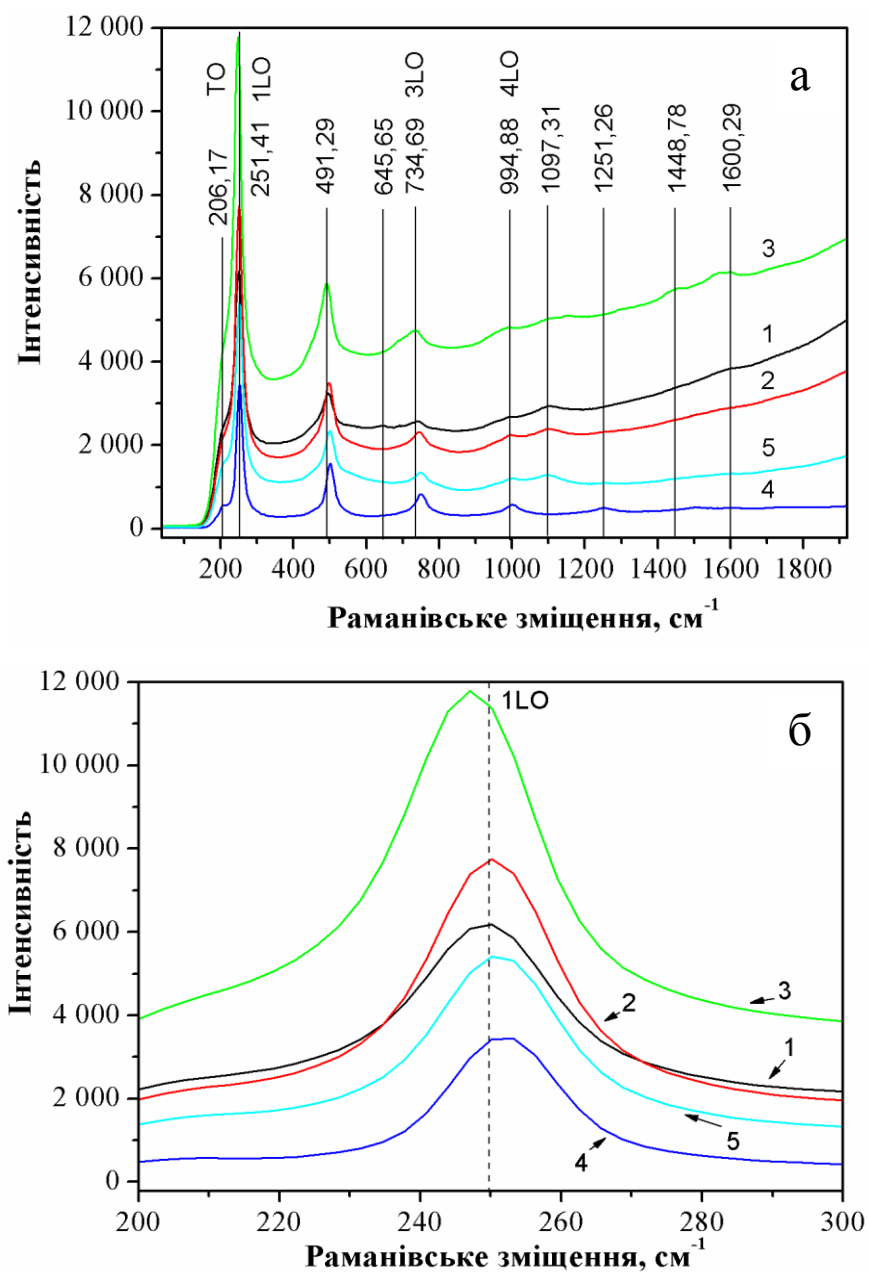


Рис. 4.9. Спектри раманівського розсіювання від плівок ZnSe (а) і детальне представлення LO1 - піку (б). Плівки нанесені при різних температурах підкладки T_s , К: 373 (1); 473 (2); 553 (3); 653 (4); 673 (5). Пунктирна лінія вказує положення піку LO1 для монокристала ZnSe. Спектри отримані за допомогою спектрофотометра TRIAX 320

**Положення піків у спектрах раманівського розсіювання плівок ZnSe
(використовувався спектрофотометр TRIAX 320)**

$T_s = 373$ К		$T_s = 473$ К		$T_s = 553$ К		$T_s = 653$ К		$T_s = 673$ К	
ν , cm^{-1}	E , eВ	ν , cm^{-1}	E , eВ	ν , cm^{-1}	E , eВ	ν , cm^{-1}	E , eВ	ν , cm^{-1}	E , eВ
206,17	0,03	206,17	0,0256	206,17	0,03	206,17	0,03	206,16	0,03
249,78	0,03	248,51	0,0308	248,11	0,03	249,33	0,03	251,41	0,03
494,05	0,06	497,30	0,0617	491,29	0,06	500,56	0,06	499,85	0,06
645,65	0,08	–	–	–	–	–	–	–	–
742,99	0,09	746,09	0,0925	734,69	0,09	749,35	0,09	748,69	0,09
994,68	0,12	994,88	0,1234	983,89	0,12	998,14	0,12	997,53	0,12
1103,23	0,14	1102,38	0,1367	–	–	–	–	1097,31	0,14
–	–	–	–	–	–	1151,42	0,14	–	–
–	–	–	–	–	–	1251,26	0,16	–	–
–	–	–	–	1446,85	0,18	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	1507,12	0,19	–	–
–	–	–	–	1559,64	0,19	–	–	–	–
1600,29	0,20	–	–	1599,95	0,20	–	–	–	–

Присутність на спектрах комбінаційного розсіювання фононних повторень LO мод високого порядку є характерною для монокристалічних зразків з якісною кристалічною структурою [111]. Присутність таких піків на спектрах від полікристалічних плівок свідчить про їх високу кристалічну і оптичну якість. Слід відзначити, що у спектрах були відсутні піки інтенсивності, пов'язані з іншими сполуками (оксидами, нітридами, сполуками металу та вуглецю), що свідчить про високу хімічну чистоту досліджених плівок.

На всіх отриманих раманівських спектрах спостерігалось зміщення LO1 повторення у червону область спектра, порівняно з його положенням для монокристалічного матеріалу [45, 126]. Коли температура підкладки при нанесенні плівки складала 373 К, LO1 повторення знаходилося при 249 cm^{-1} , в подальшому частота, що відповідає максимуму повторення, змінювалася і становила 250, 247, 249 і 251 cm^{-1} при температурах нанесення плівок 473, 523, 623, і 673 К, відповідно (табл. 4.2).

Зміна положення максимуму LO1 піка, очевидно, пов'язана зі зміною сталої ґратки матеріалу, викликані виникненням термічної напруги у плівці.

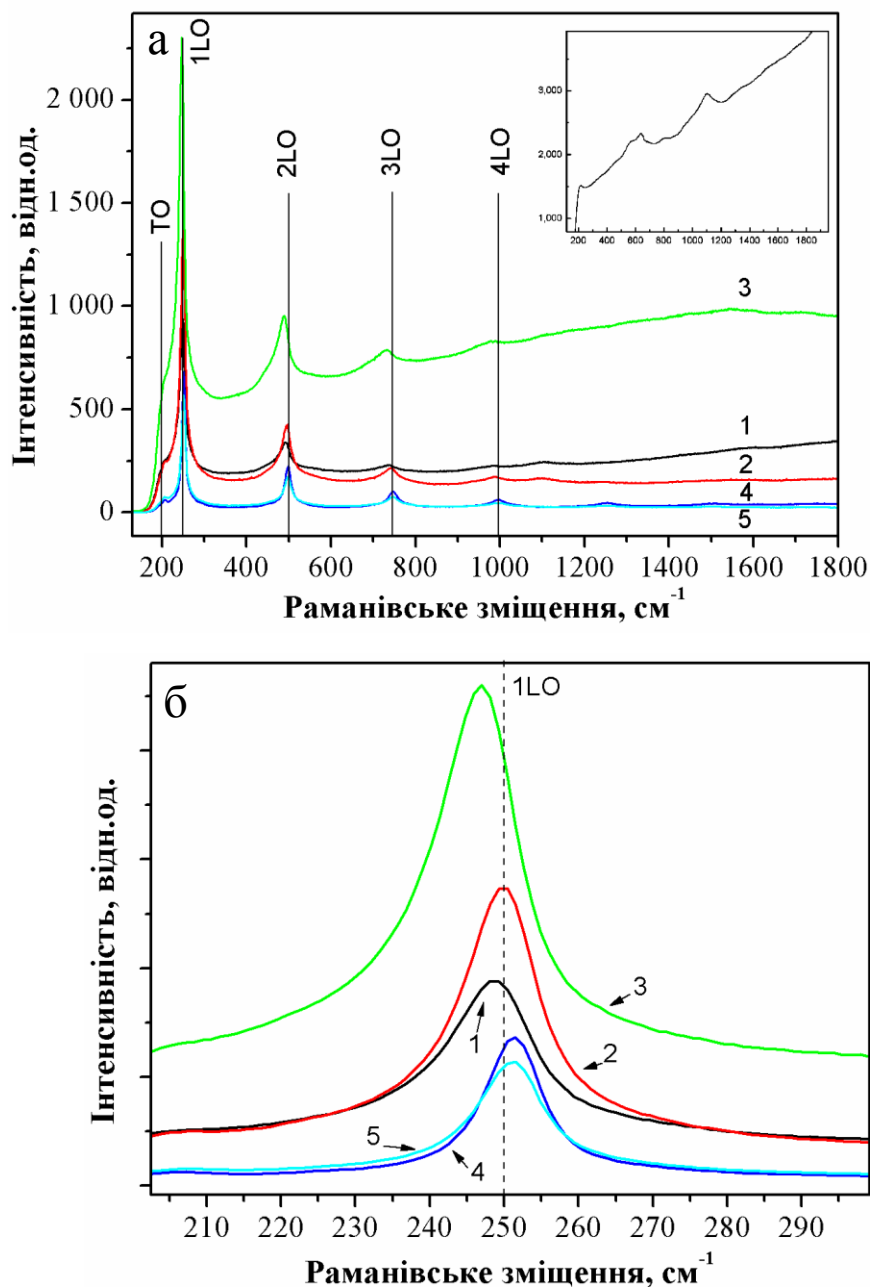


Рис. 4.10. Спектри раманівського розсіювання від плівок ZnSe (а) (на вкладці - спектр розсіювання, знятий від підкладки) і детальне представлення LO1 піку (б). Плівки нанесені при різних температурах підкладки T_s , К: 373 (1); 473 (2); 553 (3); 653 (4); 673 (5). Пунктирна лінія вказує положення піку LO1 для монокристалу ZnSe. Спектри отримані за допомогою спектрофотометра TRIAX 550.

Утворення цієї напруги може бути обумовлене невідповідністю коефіцієнтів термічного розширення матеріалів підкладки і плівок ZnSe. При цьому, зміщення положення максимуму піку у червону область відносно положення, характерного для монокристалічного матеріалу, вказує на розтяг матеріалу плівки. При зростанні температури підкладки від 373 К до 553 К, зміщення піку стає більшим, що вказує на те, що індукована напруга також стає більшою. При подальшому підвищенні температури вище 653 К зміщення піку фактично не спостерігається, що вказує на послаблення рівня напруги у шарах. Ці дані добре збігаються з результатами вимірювання рівня мікронапружень у плівках рентгенівським методом (рис. 3.15), де теж спостерігалось зменшення рівня мікрореформацій в плівках, отриманих при високих температурах підкладки.

4.4. Електрофізичні властивості плівок ZnSe

Типові ВАХ, побудовані у подвійних логарифмічних координатах, та $\sigma-T$ залежності, зняті на омічній ділянці кривих струм – напруга плівок ZnSe, отриманих при різних фізико-технологічних умовах конденсації, наведені на рис. 4.11. На цих залежностях спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруг: $I-U$, $I-U^2$, $I-U^3$ та $I-U^4$. Зміна кутів нахилу ВАХ при підвищенні напруги зміщення є характерною для заповнення моноенергетичних пасток, внаслідок проходження струмів, обмежених просторовим зарядом (СОПЗ). $\sigma-T$ залежності від досліджених нами структур, в основному, являють собою ряд лінійних ділянок, кут нахилу відносно вісі T зменшується при зниженні вимірюваної температури. При низьких температурах спостерігається ділянка з нульовим нахилом, яка, на нашу думку, відповідає насиченню мілких домішок. Така особливість $\sigma-T$ залежностей є характерною для матеріалу, що містить декілька типів донорних домішок з різними енергіями активації.

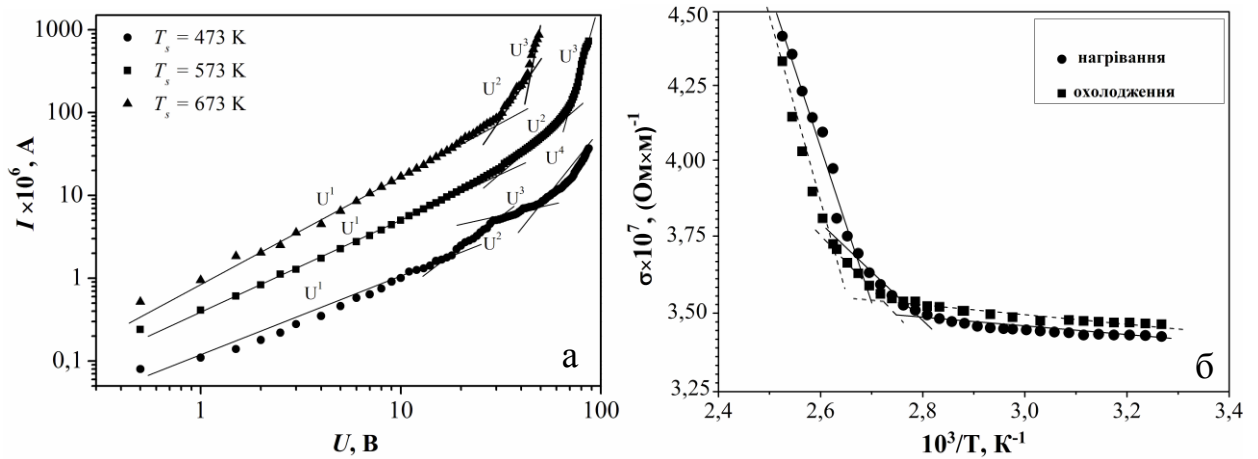


Рис. 4.11. Типові ВАХ структур In/ZnSe/Mo, одержані при кімнатній температурі (а), та $\log \sigma - T$ залежності півки ZnSe ($T_s = 673$ К), зняті на омичній ділянці ВАХ (б).

Аналіз їх нахилу відносно вісі температур дає можливість знаходження значень енергії активації домішок.

Для вивчення впливу відпалу на електрофізичні характеристики плівок ZnSe нами було проведене дослідження $\sigma - T$ залежності зразка, як при його нагріванні до температури 350 К, так і при подальшому охолодженні.

При переході від нагріву до охолодження плівки вигляд залежності провідність – температура дещо змінювався, що проявлялося в збільшенні значення енергії активації питомої провідності в області високих температур вимірювання. Цей ефект свідчить про зміну ансамблю ТД у плівці при її відпалі.

Аналіз ВАХ СОПЗ та $\sigma - T$ залежностей дозволив виявити у плівках ZnSe, отриманих в різних фізико-технологічних умовах, ряд пасток з найбільш ймовірною глибиною залягання, що складає: $E_{t1} = 0,22-0,23$ еВ; $E_{t2} = 0,36$ еВ $E_{t3} = 0,60$ еВ, $E_{t3} = 0,71$ еВ; $E_{t4} = 1,43-1,51$ еВ. Точність розрахунків глибини залягання пасток не перевищувала kT , тобто 0,026 еВ при кімнатній температурі. Концентрація знайдених ЛС лежить в інтервалі $N_t = (10^{14} - 10^{15}) \text{ см}^{-3}$. У більшості зразків домінуючими пастками, які в основному визначали вигляд ВАХ СОПЗ, є локалізовані стани з енергією $E_t = 0,60$ еВ.

Висновки до розділу 4

В результаті комплексного дослідження оптичних властивостей, низькотемпературної фотолюмінесценції, спектрів раманівського розсіювання та електрофізичних властивостей напівпровідникових плівок CdSe та ZnSe:

1. Побудовані спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання $T(\lambda)$, відбиття $R(\lambda)$, поглинання $\alpha(\lambda)$, заломлення $n(\lambda)$, реальної $\varepsilon_1(\lambda)$ та уявної $\varepsilon_2(\lambda)$ частин оптичної діелектричної сталої зразків. Встановлено, що плівки ZnSe при $\lambda > 650$ нм мають досить високий коефіцієнт пропускання, який наближається до 70-80%.

2. Встановлено, що у спектрах низькотемпературної фотолюмінесценції від плівок CdSe реєструється ряд піків, які були інтерпретовані як пов'язані з оптичними переходами з участю вільних (X) та зв'язаних на нейтральному донорі (D^0X) екситонів, переходи типу зона провідності–донорна домішка ($e-D$), ДАП, а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів різного типу. Показано, що плівки CdSe є хімічно чистими, в них виявляються тільки традиційні залишкові домішки Li_{Cd} , Na_{Cd} , Li_i , Na_i .

3. Вперше досліджені спектри раманівського розсіювання плівок ZnSe, отриманих при різній температурі підкладки. На спектрах виявлені піки, які були інтерпретовані як TO і LO моди та їх фонони повторення. Присутність на спектрах фононних повторень LO мод високого порядку підтверджує висновок структурних досліджень про високу якість плівок.

4. З використанням методів аналізу ВАХ СОПЗ, σ - T - залежностей полікристалічного n -ZnSe виявлені ЛС з енергіями залягання: $E_{t1} = 0,22-0,23$ еВ; $E_{t2} = 0,36$ еВ $E_{t3} = 0,60$ еВ, $E_{t3} = 0,71$ еВ; $E_{t4} = 1,43-1,51$ еВ. З використанням літературних даних проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам.

РОЗДІЛ 5

ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ТА ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ (СЕ) НА ОСНОВІ ГЕТЕРОСИСТЕМ ZnTe/CdSe ТА ZnSe/CdSe

5.1. Оптичні втрати в сонячних елементах на основі гетеропереходів ZnTe/CdSe

Звичайно тонкоплівкові фотоперетворювачі сонячної енергії представляють собою багат шарову структуру, що містить ряд основних та допоміжних шарів. Підвищення ефективності таких СЕ можливе як шляхом покращення властивостей окремих шарів, так і оптимізації їх конструкції. Оптимізації конструкції СЕ та зменшенню втрат енергії у їх фотоактивних шарах присвячено багато робіт, однак у більшості з них розглядаються втрати, пов'язані з рекомбінацією генерованих під дією світла електронно-діркових пар [129]. Однак, останнім часом ряд авторів звернули увагу на необхідність врахування та мінімізації оптичних втрат світла у фотоперетворювачах, пов'язаних з його відбиттям та поглинанням у склі, віконних та струмопровідних (допоміжних) шарах. В даному підрозділі проведено розрахунок оптичних втрат світла в багат шаровій структурі скло/*p*-CuO/*p*-ZnTe/*n*-CdSe, яка може бути використана як СЕ, з метою оптимізації її конструкції. У фотоперетворювачі шар CuO виконує роль верхнього струмознімального контакту, 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. Спектральні залежності показників заломлення та ослаблення кожного шару, що входить до складу СЕ, необхідні для розрахунків оптичних втрат світла, представлені на рис. 5.1. Значення коефіцієнту ослаблення для скла було прийнято рівним нулю ($k = 0$), у зв'язку з тим, що у фотоперетворювачах звичайно використовується спеціальне скло, яке має дуже малий коефіцієнт поглинання.

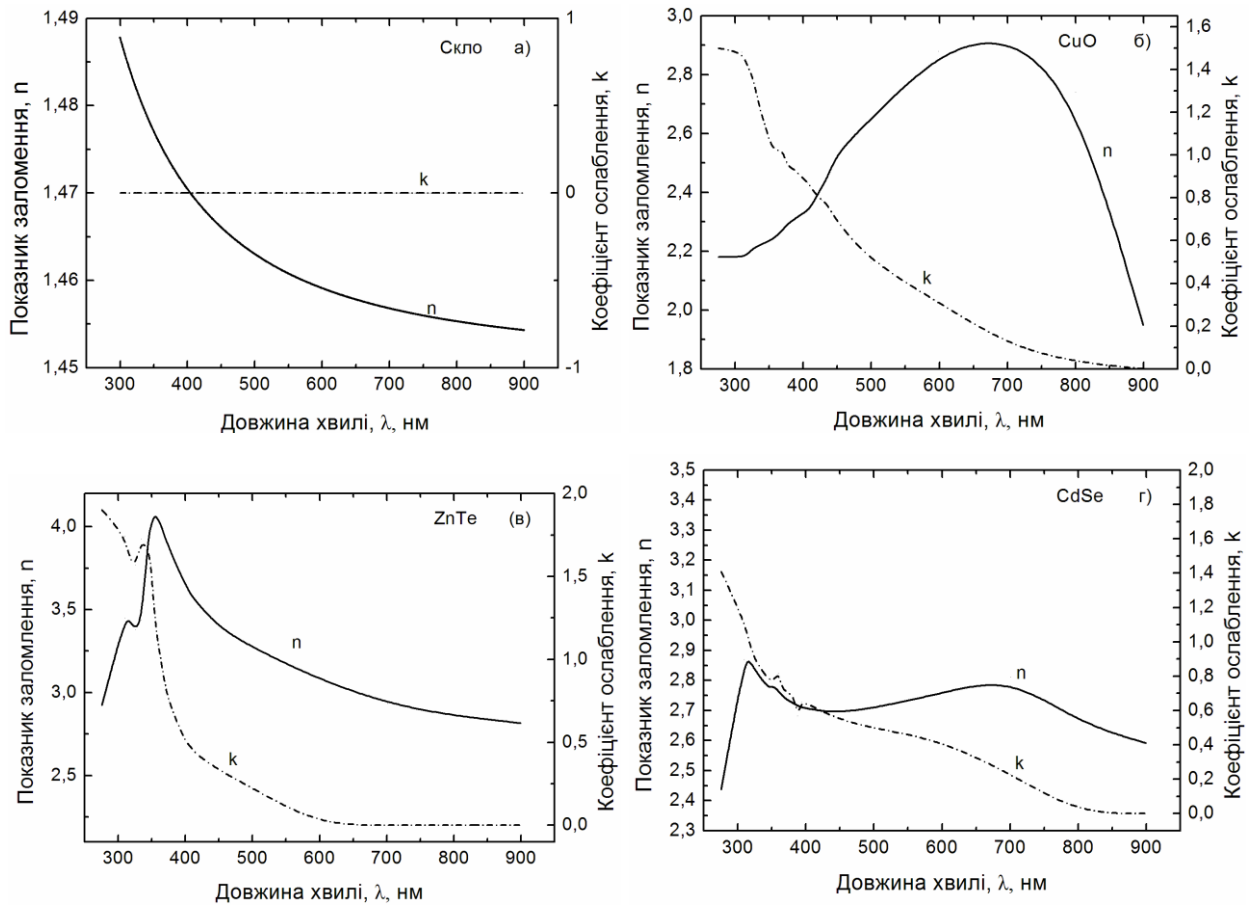


Рис. 5.1. Спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для скла (а), CuO (б), ZnTe (в), CdSe (г)

Розраховані спектральні залежності коефіцієнту відбиття від шарів SE при їх контакті з повітрям представлені на рис. 5.2 а. При моделюванні для повітря було прийнято, що $n_1=1$, $k_1=0$.

На рис. 5.2 б наведені розрахункові спектральні залежності коефіцієнту відбиття від межі двох контактуючих матеріалів. Звертають на себе увагу отримані низькі значення цих коефіцієнтів (менші 0,08-0,02). Це пояснюється малою різницею між оптичними константами контактуючих матеріалів. Вийняток є межа поділу скло – CuO. Вона має дещо вищі показники відбиття світла (порядка 0,10 – 0,18), завдяки складному характеру залежності показника заломлення оксиду міді. Результати розрахунків залежності коефіцієнту пропускання від довжини хвилі у SE на основі системи скло/ p -CuO/ p -ZnTe/ n -CdSe представлені на рис. 5.3

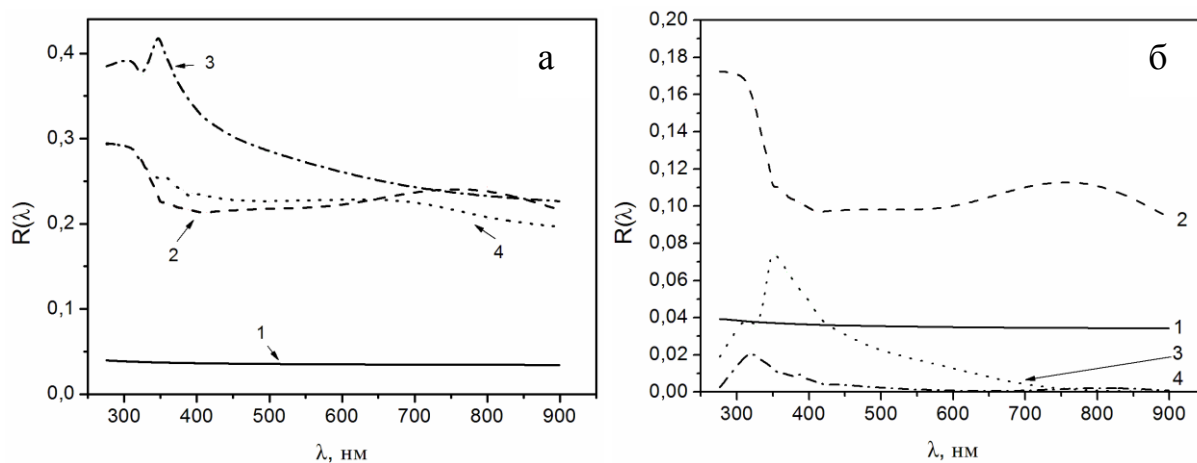


Рис.5.2. Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття (R) для меж: повітря-скло (1), повітря-CuO (2), повітря-ZnTe (3), повітря-CdSe (4) (а) та повітря-скло (1), скло-CuO (2), CuO-ZnTe (3), (4), ZnTe-CdSe (6) (б)

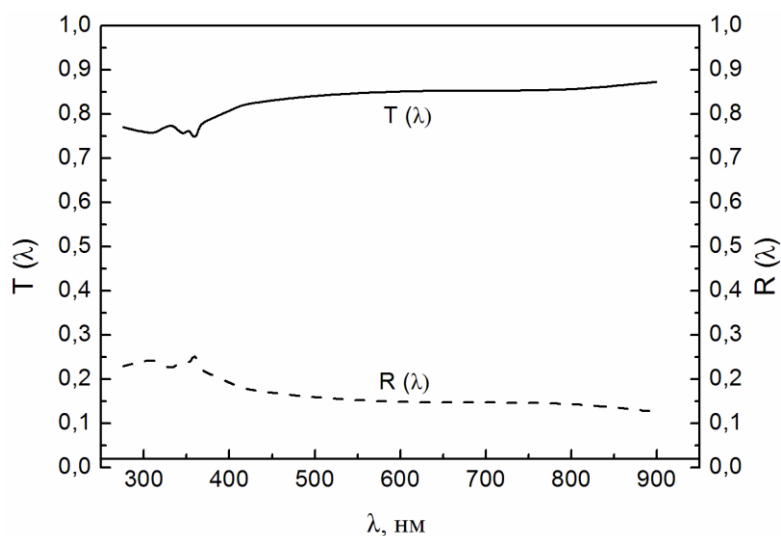


Рис. 5.3. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання і відбиття СЕ на основі багат шарової системи скло/ p -CuO/ p -ZnTe/ n -CdSe з урахуванням відбиття світла від міжфазних границь.

Як видно з рисунку, втрати, зумовлені відбиттям на всіх межах поділу матеріалів, не перевищують 25%, в основному становлячи 12-17%.

У загальному випадку, крім відбиття, потрібно враховувати втрати на поглинання світла у допоміжних шарах фотоперетворювача. Коефіцієнт пропускання з урахуванням втрат на відбиття та поглинання у віконному та струмопровідному шарах може бути розрахований з використанням виразу (2.24). Залежності коефіцієнту пропускання від довжини хвилі випромінювання для SE з віконним шаром ZnTe та струмопровідним CuO при різних значеннях їх товщини наведені на рис. 5.4.

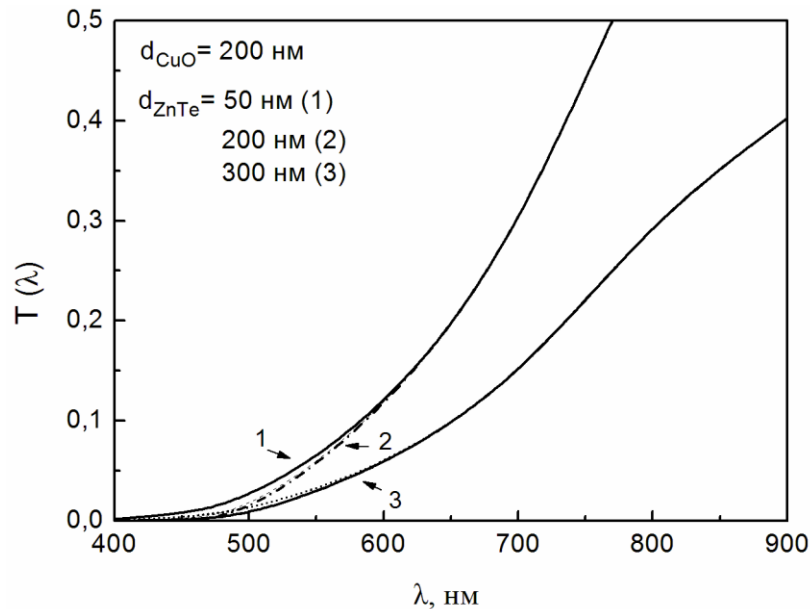


Рис. 5.4. Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання системи скло/*p*-CuO/*p*-ZnTe з урахуванням поглинання та відбиття світла при товщині шару ZnTe: 50 нм (1), 200 нм (2), 300 нм (3); товщина шару CuO: $d_{\text{CuO}} = 200$ нм.

Як видно з рис. 5.4, для збільшення кількості світла, що доходить до поглинаючого шару CdSe, товщина шарів CuO та *p*-ZnTe повинна бути зменшена до 50-100 нм. При цьому подальше зменшення товщини віконного та струмознімального шарів є недоцільним, оскільки практично не змінює

коефіцієнт пропускання матеріалів, в той час як отримання суцільних плівок напівпровідників такої товщини є проблематичним.

5.2 Розрахунок основних характеристик сонячних елементів на основі гетеропереходів ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe [196-197]

5.2.1. Вибір вхідних параметрів моделювання

За останні два десятиліття моделювання основних характеристик тонкоплівкових СЕ стало визнаним методом оптимізації їх конструкції з метою створення реальних високоефективних приладів. Нами для розрахунку темнових та світлових ВАХ та квантової ефективності СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe був вибраний програмний пакет SCAPS-3200. Даний програмний пакет дозволяє розв'язувати основні рівняння, що описують генерацію та перенесення носіїв у тонкоплівкових СЕ (рівняння Пуассона та рівняння неперервності для електронів та дірок). Основні переваги цього пакету програм перед іншими розглянуті у розділі 2.

Перед тим, як розпочати процедуру моделювання, необхідно, перш за все, задати вхідні параметри матеріалів, що входять до складу фотоперетворювача, такі як, наприклад, товщина віконного та поглинаючого шару (d), ширина ЗЗ матеріалів (E_g), їх електронна спорідненість (χ), діелектричні сталі напівпровідників (ϵ/ϵ_o), рухливості електронів та дірок (μ), тощо.

Зі світлових ВАХ СЕ в подальшому визначалися такі важливі параметри фотоелектричних приладів як:

- напруга холостого ходу U_{oc} ;
- струм короткого замикання J_{sc} ;
- фактор заповнення FF ;
- коефіцієнт корисної дії η .

Базові вхідні параметри шарів, що використовувалися для моделювання фізичних процесів у СЕ, наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Вхідні параметри моделювання процесів у СЕ ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe

Шар	<i>n</i> -ZnSe	<i>p</i> -ZnTe	<i>n</i> -CdSe
Товщина <i>l</i> , мкм	0,10-0,50	0,10-0,50	3,00
Ширина ЗЗ E_g , еВ	2,70	2,39	1,74
Спорідненість електронів χ , еВ	4,09	3,53	4,95
Діелектрична стала $\varepsilon/\varepsilon_0$	5,70	7,28	6,10
Густина станів в зоні провідності N_C , см ⁻³	$2,4 \cdot 10^{18}$	$2,24 \cdot 10^{18}$	$1,75 \cdot 10^{18}$
Густина станів в валентній зоні N_V , см ⁻³	$1,80 \cdot 10^{19}$	$1,60 \cdot 10^{19}$	$2,10 \cdot 10^{19}$
Рухливість електронів μ_e , см ² /с	500	340	650
Рухливість дірок μ_h , см ² /с	30	100	-
Ефективна маса електронів m_e	0,21	0,20	0,13
Ефективна маса дірок m_h	0,60	0,20	0,45

5.2.2. Моделювання електричних характеристик досліджуваних СЕ

5.2.2.1 Вплив товщини поглинаючого шару CdSe на електричні характеристики СЕ

Товщина поглинаючого шару є важливою характеристикою СЕ, що впливає на кількість поглинутого приладом випромінювання, тому дослідження її впливу на основні електрофізичні характеристики фотоперетворювача є необхідним.

При моделюванні були взяті наступні вхідні параметри: температура навколишнього середовища становила 300 К, товщина віконного шару ZnTe приймалася сталою та складала $d = 0,30$ мкм (ZnSe – 0,25 мкм). Товщина поглинаючого шару в обох випадках змінювалась в межах $d = (1,0 - 3,0)$ мкм.

На рис. 5.5 наведені результати числового моделювання темнових ВАХ ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe в залежності від товщини поглинаючого шару CdSe.

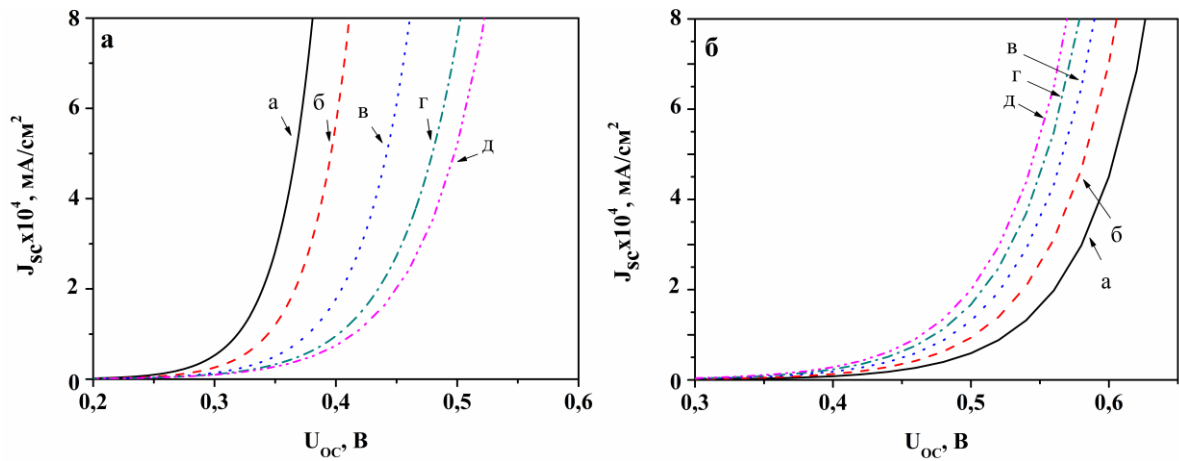


Рис. 5.5. Темнові ВАХ ГП ZnTe/CdSe (а) та ZnSe/CdSe (б); $d_{\text{ZnTe(ZnSe)}} = 0,1$ мкм, $T = 330$ К розраховані для СЕ з різною товщиною поглинаючого шару d_{CdSe} , мкм: 1,0 (а); 1,5 (б); 2,0 (в); 2,5 (г); 3,0 (д).

Результати моделювання основних характеристик СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe при освітленні в умовах АМ-1,5, наведені в табл. 5.2.

З аналізу результатів моделювання видно, що при підвищенні товщини поглинаючого шару (у випадку віконного шару ZnTe) спочатку спостерігається деяке підвищення ККД СЕ до рівня 14,62 %. При цьому спостерігається відповідне збільшення значень U_{oc} від 0,65 В до 0,80 В, та J_{sc} від 24,05 до 24,56 mA/cm^2 . Однак, при досягненні товщини шару CdSe 3 мкм, величина η стає сталою, а при подальшому її підвищенні - знижується до 14,51 %. Даний ефект можна пояснити тим, що при товщині абсорбуючого шару 3,0 мкм відбувається насичення поглинаючої здатності СЕ і, відповідно, кількості генерованих електронно-діркових пар, в той же час подальше збільшення d веде до збільшення послідовного опору приладу та віддалення області генерації носіїв від ГП. В результаті відбувається загальне зниження ККД приладу.

На зниження ККД СЕ при малій товщині поглинаючого шару впливає підвищена рекомбінація генерованих носіїв на глибоких центрах, розташованих на границі розділу поглинаючого шару і струмознімального контакту.

Вплив товщини поглинаючого шару CdSe на електричні властивості ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe

Товщина шару CdSe d , мкм	U_{oc} , В	J_{sc} , мА/см ²	FF , %	η , %
ZnTe/CdSe				
1,0	0,65	24,05	66,84	12,74
1,5	0,72	24,31	66,79	13,90
2,0	0,76	24,44	66,94	14,46
2,5	0,79	24,53	66,68	14,49
3,0	0,80	24,56	65,31	14,62
ZnSe/CdSe				
1,0	0,62	16,04	40,42	4,10
1,5	0,65	11,72	26,18	2,02
2,0	0,67	6,15	24,41	0,95
2,5	0,67	2,88	33,48	0,58
3,0	0,64	1,75	39,08	0,43

Світлові ВАХ та спектральні залежності квантового виходу СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe, розраховані при різній товщині поглинаючого шару, наведені на рис. 5.6.

Як видно з рис. 5.6 б, досліджені СЕ проявляють високу фотоактивність в області довжин хвилі $\lambda = 530 - 730$ нм. Верхня межа фоточутливості відповідає поглинанню в шарі CdSe, квантовий вихід при довжині хвилі меншій 530 нм обумовлений поглинанням випромінювання в віконному шарі ZnTe.

Розрахунки свідчать, що фотоактивність у цій області збільшується зі збільшенням товщини шару CdSe.

В результаті проведених розрахунків встановлено, що найбільш оптимальною товщиною поглинального шару для СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe є значення $d = 3$ мкм. Саме це значення і було використане нами при подальших розрахунках.

У випадку СЕ на основі ГП ZnSe/CdSe спостерігався ефект суттєвого зменшення ККД при збільшенні товщини шару селеніду кадмію.

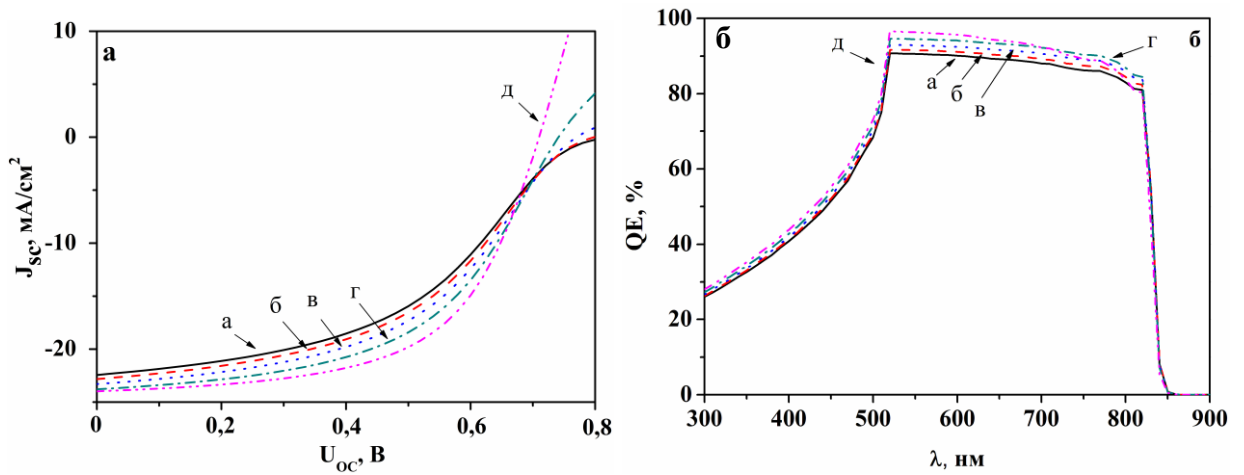


Рис. 5.6. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б). Початкові умови: $T = 300$ К; $d_{\text{ZnTe}} = 0,3$ мкм, d_{CdSe} , мкм: 1,5 (а); 1,5 (б); 2,0 (в); 2,5 (г); 3,0 (д).

Результати моделювання світлових ВАХ та спектральних залежностей квантового виходу приладів на основі цих матеріалів при зміні товщини поглинаючого шару наведені на рис. 5.7. Прилади, внаслідок використання як вікна більш широкозонного матеріалу, мали фоточутливість, розширену в ультрафіолетовій області, порівняно з СЕ на базі ГП ZnTe/CdSe.

Низький ККД фотоперетворювачів на основі ГП ZnSe/CdSe можна пояснити значною невідповідністю ґраток між шарами напівпровідникових матеріалів, яка складає 13,85 %.

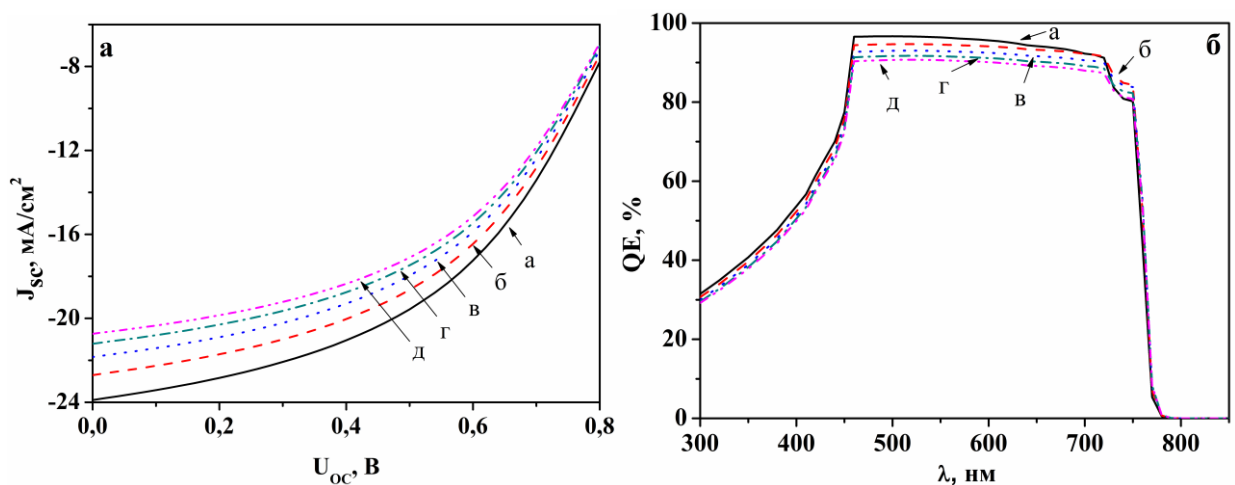


Рис. 5.7. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП ZnSe/CdSe (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б). Початкові умови: $T = 300$ К; $d_{\text{ZnSe}} = 0,25$ мкм, d_{CdSe} , мкм: 1,0 (а); 1,5 (б); 2,0 (в); 2,5 (г); 3,0 (д).

5.2.2.2. Вплив товщини віконного шару ZnTe (ZnSe) на електрофізичні властивості СЕ

Товщина віконного шару в ГП є важливою характеристикою, оскільки визначає кількість випромінювання, що надходить до абсорбуючого шару фотоперетворювача, тому дослідження характеру її впливу на електричні властивості СЕ теж є актуальним.

Виходячи з попередніх розрахунків, були встановлені оптимальні початкові умови для моделювання основних характеристик СЕ. Товщина поглинального шару у випадках віконного шару ZnTe (ZnSe) була сталою і складала $d_{CdSe} = 3$ мкм (1,0 мкм). Товщина віконних шарів в обох випадках змінювалась в інтервалі: $d = (0,1 - 0,3)$ мкм. Моделювання проводилося при $T = 300$ К. Результати моделювання наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Вплив товщини віконних шарів на електричні властивості СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe

Товщина віконного шару d , мкм	U_{OC} , В	J_{SC} , мА/см ²	FF , %	η , %
ZnTe/CdSe				
0,10	0,78	25,37	66,05	14,88
0,15	0,78	25,48	66,23	14,81
0,20	0,78	25,17	66,28	14,79
0,25	0,78	24,51	66,67	14,55
0,30	0,78	25,64	63,25	14,51
ZnSe/CdSe				
0,10	0,64	16,15	40,96	4,28
0,15	0,64	16,12	40,53	4,21
0,20	0,64	16,09	40,55	4,14
0,25	0,64	16,08	33,51	4,13
0,30	0,64	16,06	39,51	4,13

В результаті проведених розрахунків було встановлено, що у випадку використання ГП ZnTe/CdSe при підвищенні товщини віконного шару від 0,10 до 0,30 мкм спостерігається зниження ККД СЕ майже на 1 %. У випадку

використання більш широкозонного матеріалу ZnSe зниження ККД фотоперетворювача було менш вираженим та складало 0,15%.

Відповідні світлові ВАХ та спектральні залежності квантового виходу СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe, наведені на рис. 5.8.

При збільшенні товщини віконного шару ZnTe в ньому починає поглинатися більша кількість фотонів з енергією $h\nu > E_g$ матеріалу. Це призводить до зменшення значення квантового виходу СЕ в області довжин хвиль випромінювання $\lambda < 530$ нм.

На рис. 5.9 наведені світлові ВАХ та спектральні залежності квантового виходу СЕ в залежності від товщини плівки ZnSe. Як видно з рисунку, внаслідок більшої ширини ЗЗ матеріалу віконного шару розширюється область фоточутливості СЕ в ультрафіолетовій частині спектру. Зміна товщини ZnSe приводить до незначної зміни квантового виходу фотоперетворювачів при енергіях, більших E_g селеніду цинку. Нажаль, ККД таких перетворювачів значно нижчий, ніж створених на основі ГП ZnTe/CdSe, внаслідок високої дефектності границі розділу матеріалів.

Моделювання процесів, що відбуваються у СЕ на основі ГП, дозволило визначити оптимальні конструкційні характеристики реальних фотоперетворювачів: для ГП ZnTe/CdSe d_{ZnTe} повинна складати 0,1 мкм; $d_{CdSe} = 3$ мкм; для ГП ZnSe/CdSe - $d_{ZnSe} = 0,1$ мкм; $d_{CdSe} = 1,5$ мкм.

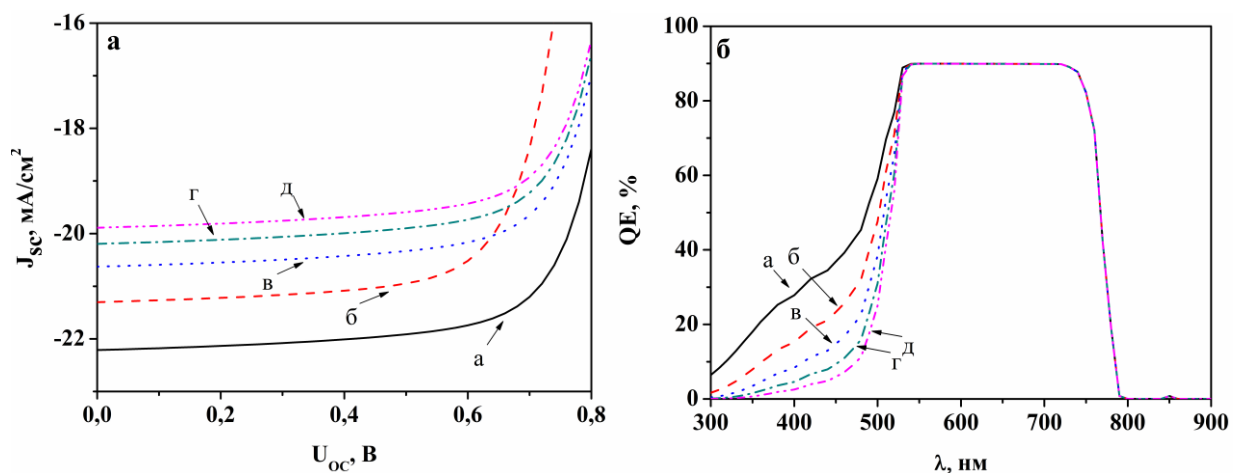


Рис. 5.8. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б). Початкові умови: $T = 300$ К; $d_{CdSe} = 3,0$ мкм; Товщина віконного шару, d_{ZnTe} , мкм: 0,10 (а); 0,15 (б); 0,20 (в); 0,25 (г); 0,30 (д).

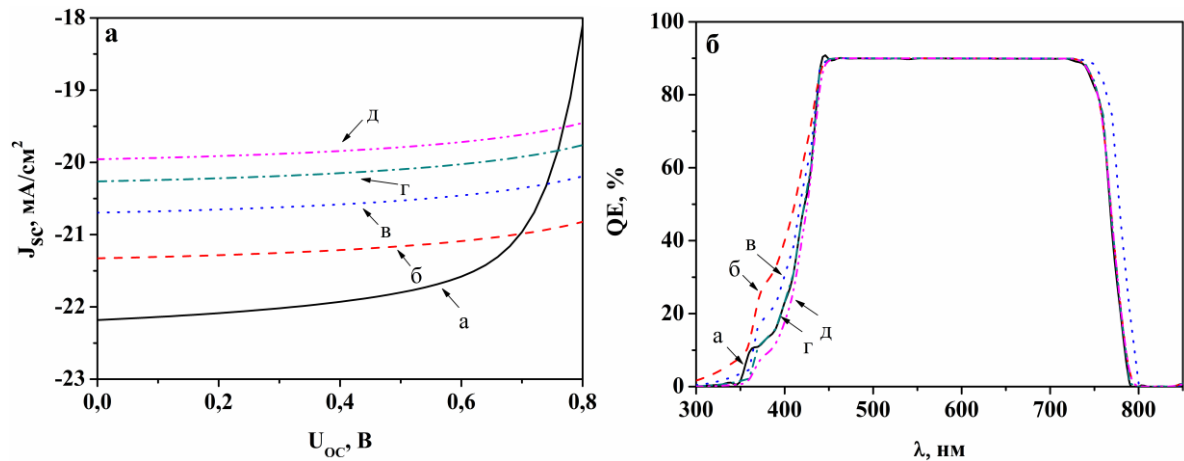


Рис. 5.9. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП ZnSe/CdSe (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б). Початкові умови: $T = 300$ К; $d_{\text{CdSe}} = 1,5$ мкм; Товщина віконного шару d_{ZnSe} , мкм: 0,10 (а); 0,15 (б); 0,20 (в); 0,25 (г); 0,30 (д).

5.2.2.3. Вплив експлуатаційної температури на електричні характеристики плівкових систем

В процесі експлуатації під дією сонячного випромінювання СЕ можуть розігріватися, що може суттєво вплинути на їх робочі характеристики. В зв'язку з цим, нами проводились дослідження впливу робочої температури на вигляд ВАХ фотоперетворювачів на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe. Моделювання проводилося в інтервалі температур $T = 280\text{-}320$ К.

Результати розрахунків основних характеристик фотоперетворювачів наведені на рис. 5.10-5.11 та в таблиці 5.4.

Встановлено, що при збільшенні температури експлуатації ККД СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe незначно збільшувалося від 16,94% (290 К) до 17,36% (330 К). Одночасно, ефективність фотоперетворювачів на основі гетеросистеми ZnSe/CdSe при підвищенні температури експлуатації зменшувалася від 4,30% (290 К) до 3,91% (330 К).

Узагальнені результати визначення впливу експлуатаційних умов та конструкційних особливостей фотоперетворювачів на їх напругу короткого замикання, струми короткого замикання, фактор заповнення ВАХ та ефективність наведені на рис. 5.12.

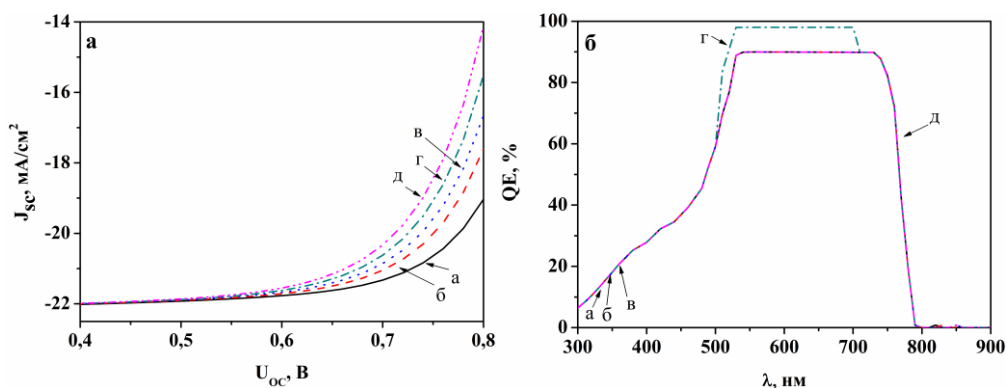


Рис. 5.10. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б). Експлуатаційна температура T , К: 290 (а); 300 (б); 310 (в); 320 (г); 330 (д).

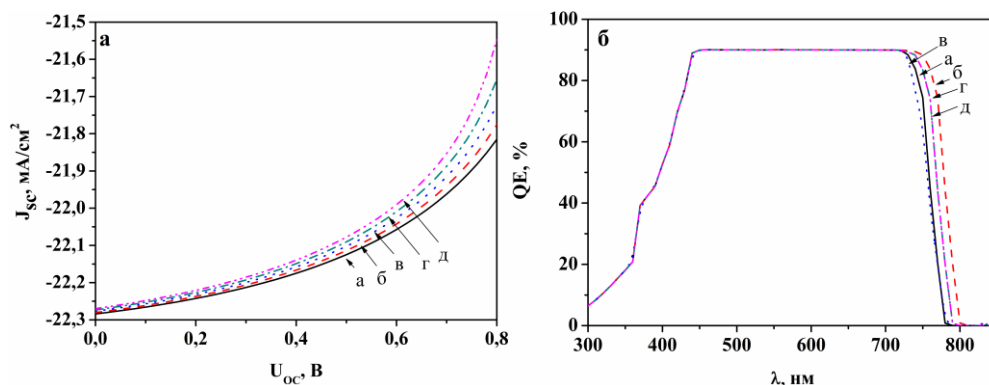


Рис. 5.11. Світлові ВАХ СЕ на основі ГП ZnSe/CdSe (а) та їх спектральні залежності квантового виходу (б). Експлуатаційна температура T , К: 290 (а); 300 (б); 310 (в); 320 (г); 330 (д).

Таблиця 5.4

Вплив експлуатаційної температури на електричні характеристики СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe та ZnSe/CdSe

Робоча температура T , К	U_{oc} , В	J_{sc} , mA/cm^2	FF , %	η , %
ZnTe/CdSe				
290	0,84	25,01	72,11	16,94
300	0,84	24,98	71,95	17,04
310	0,85	24,95	71,58	17,15
320	0,86	24,91	71,23	17,32
330	0,88	24,88	70,97	17,36
ZnSe/CdSe				
290	0,66	16,26	40,24	4,30
300	0,64	16,12	40,91	4,22
310	0,62	15,97	41,62	4,22
320	0,61	15,83	42,34	4,06
330	0,59	15,69	42,94	3,91

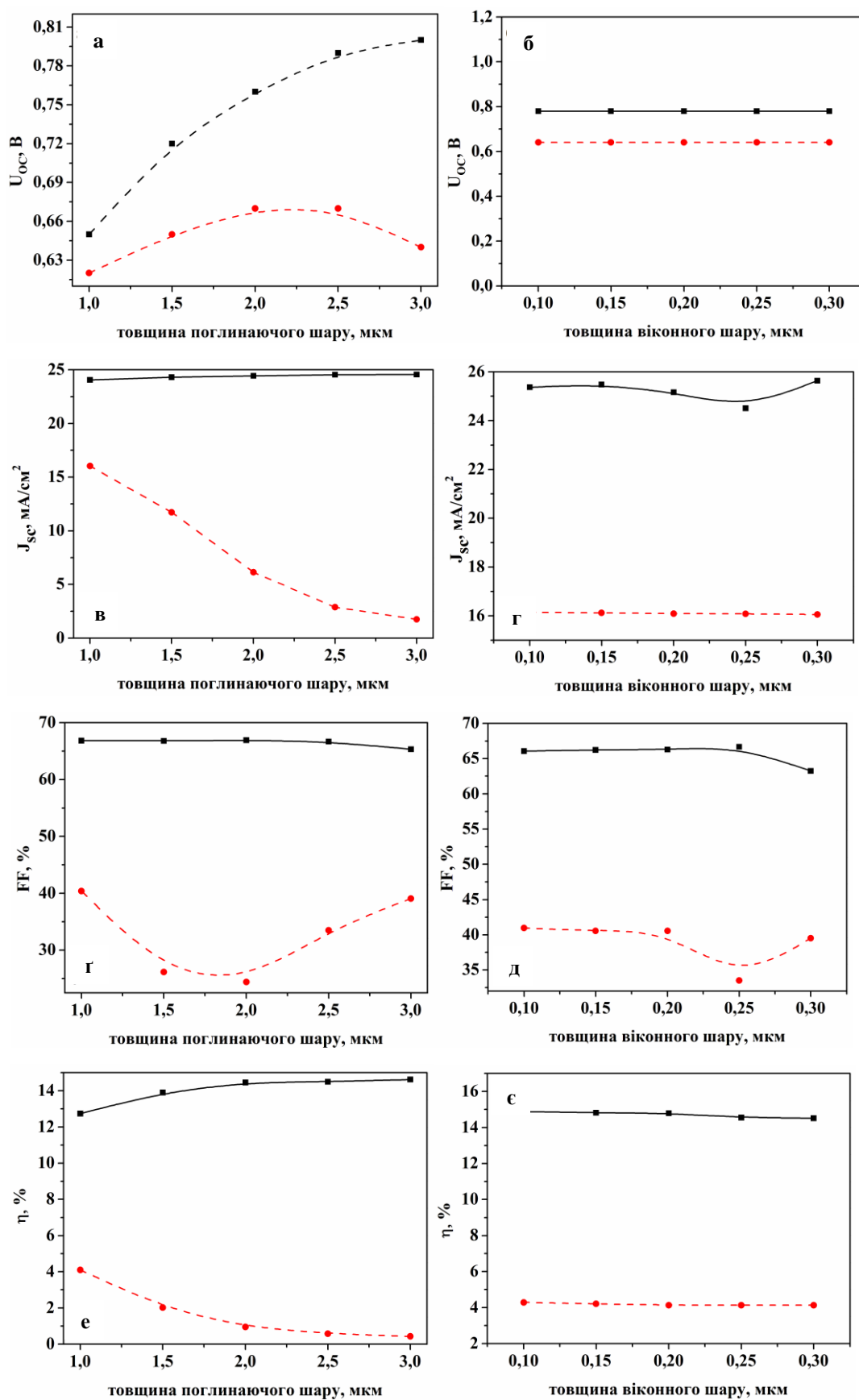


Рис. 5.12. Залежність основних характеристик СЕ на основі ГП від їх конструктивних особливостей: ■ – ГП ZnTe/CdSe; ● – ГП ZnSe/CdSe.

5.3. Морфологія поверхні плівок у гетеросистемі ZnTe/CdSe

Добре відомо, що характеристики приладів на основі ГП визначаються якістю границі розділу контактуючих матеріалів [11]. Найкращі характеристики мають прилади на основі структур з границею розділу, близькою до ідеальної. Нажаль, для більшості пар напівпровідників групи A_2B_6 невідповідність параметрів кристалічних ґраток складає декілька, а то і десятки відсотків, тому, властивості таких гетеросистем визначаються приповерхневими дефектами [13-14].

Великий інтерес, як для дослідження фізичних процесів на гетеромежі, так і для практичного використання представляють ГП ZnTe/CdSe, оскільки невідповідність ґраток напівпровідників з кубічною структурою у цій парі складає всього 0,42% [19]. Матеріали двошарової системи є достатньо широкозонними, що робить перспективним її використання як джерела випромінювання у видимій області. Останнім часом особливу увагу також привертають інтегровані сцинтиляційні детектори жорсткого випромінювання на основі гетеросистем $n\text{-CdSe}/p\text{-ZnTe}/n\text{-ZnSe}(\text{Te})$ [105]. У такій системі сцинтилятором виступає монокристал ZnSe(Te), а ГП виконаний у вигляді плівкової структури [97, 106]. Крім цього, ГП ZnTe/CdSe може бути використаний як перший елемент тандемного сонячного фотоперетворювача, оскільки селенід кадмію має оптимальну, у парі з CIS ($E_g=1,0$ eV), для такого приладу ширину зб [136].

Хоча пара сполук ZnSe/CdSe має невідповідність кристалічних ґраток матеріалів, що у кубічній фазі сягає майже 7%, а для стабільних фаз є ще більшою, в свою чергу, утворення твердих розчинів на границі розділу матеріалів може зменшити цю невідповідність. Саме тому ця напівпровідникова пара викликає інтерес як основа світлодіодів, що випромінюють у зелено-синій області спектру, електрохімічних комірок та ін. [136, 196].

Серед халькогенідних сполук тільки ZnTe і CdTe у нелегованому вигляді можуть мати діркову провідність [75], всі інші мають *n*-тип, тому створення анізотипних ГП можливе лише з даними матеріалами. Гетеросистема ZnTe/CdSe являє собою приклад анізотипного ГП, в той час як *n*-ZnSe/*n*-CdSe – ізотипного. Слід відзначити, що якщо стабільною фазою ZnTe та ZnSe є кубічна (сфалерит), то CdSe в основному конденсується у гексагональній фазі вюрциту. Разом з тим, гетероепітаксціальний ріст на підкладці з іншого напівпровідника може привести до зміни стійкої гексагональної фази селеніду кадмію на кубічну, і навпаки, кубічної фази ZnSe на гексагональну [110, 197].

Дослідженню ГП *p*-ZnTe/*n*-CdSe та *n*-ZnSe/*n*-CdSe присвячені роботи [105, 106]. Однак, в основному вивчені структури, де на монокристалічну підкладку з однієї сполуки різними методами нанесена епітаксціальна плівка іншої сполуки. Повністю тонкоплівкові структури вивчені недостатньо.

Даний підрозділ присвячений вивченню структурних характеристик напівпровідникових шарів, що утворюють гетеросистеми *p*-ZnTe/*n*-CdSe та *n*-ZnSe/*n*-CdSe, визначенню механізмів струмоперенесення через ГП та моделюванню основних характеристик фотоперетворювачів на основі цих гетеросистем з метою оптимізації їх конструкції. Раніше було досліджено вплив фізико-технологічних умов конденсації у КЗО на структурні та субструктурні характеристики тонких плівок CdSe і визначені оптимальні режими отримання шарів з найкращими з точки зору використання у СЕ властивостями (однофазність, висока текстурованість, великі розміри стовпчастих кристалітів та ОКР, низький рівень мікрдеформацій, мала концентрація дислокацій, тощо): $T_s = 873$ К, $T_e = 973$ К. Ці режими і були використані при нанесенні плівок CdSe. Після цього при різних режимах на підшари CdSe наносилися плівки ZnTe.

Товщина отриманих плівок CdSe складала $d \sim 5$ мкм, конденсати ZnTe в основному мали меншу товщину $d = (0,5-1)$ мкм, оскільки вони повинні добре пропускати сонячне випромінювання до поглинального шару з

селеніду кадмію. Слід відмітити достатньо добру адгезію між плівками, що утворюють ГП, незважаючи на різницю коефіцієнтів лінійного розширення матеріалів ($7,80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для ZnTe та $4,65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для CdSe) [1]. На рис. 5.13 представлені типові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CdSe, ZnTe, що утворюють ГП, перехідної області між ними та фрактограма гетеросистеми.

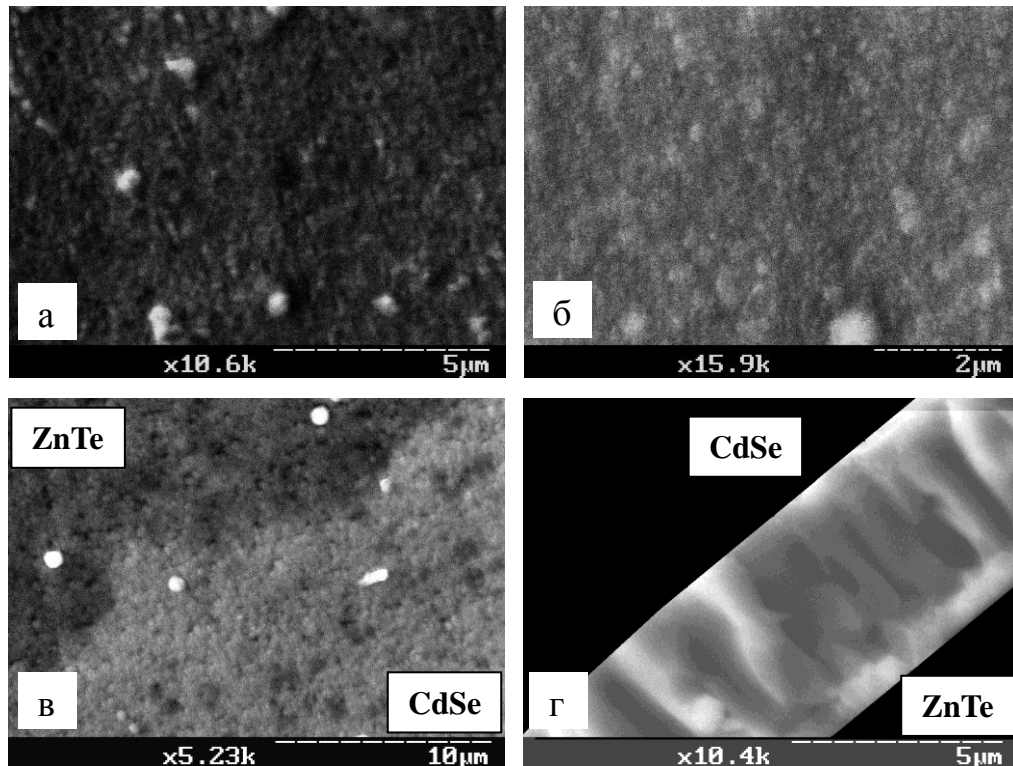


Рис. 5.13. Електронномікроскопічні зображення шарів CdSe (а), ZnTe (б), перехідна область між плівками (в), та їх фрактограма (г). Умови нанесення: CdSe – $T_e = 973 \text{ K}$; $T_s = 873 \text{ K}$; ZnTe – $T_e = 973 \text{ K}$; $T_s = 673 \text{ K}$

Аналіз мікроструктури показав, що високотемпературні конденсати CdSe на підшарі ZnTe мають середній розмір кристалітів дещо більший, ніж при їх конденсації на скло, однак він не перевищував мікрону. З фрактограми ГП (рис. 5.13, г) видно, що плівки селеніду кадмію мають яскраво виражену стовпчасту структуру росту, в той час як у шарах ZnTe вона проявляється слабкіше. Розмір кристалітів ZnTe був меншим ніж CdSe.

5.4. Структурні та субструктурні властивості шарів у гетеросистемі ZnTe/CdSe

Типові дифрактограми, отримані від плівок ZnTe на склі та підшарі CdSe, наведені на рис. 5.14. Як видно з рисунку, плівки ZnTe на неорієнтуючій підкладці зі скла мали однофазну кубічну структуру.

Дифрактограми від двошарових структур ZnTe/CdSe є значно складнішими, ніж від одношарових, що утрудняє фазовий аналіз зразків. Як видно з рис. 5.14, б, на цих дифрактограмах фіксуються піки від кристалографічних площин кубічної фази ZnTe та гексагональної фази CdSe. Детальна розшифровка рентгенограми від ГП ZnTe/CdSe за даними JCPDS [180] наведена у табл. 5.1. Встановлено, що на дифрактограмах фіксуються лінії від кубічної фази ZnTe та гексагональної фази CdSe. Крім цього, спостерігається ряд ліній, які не належать вказаним сполукам на кутах $2\theta = 40,16^\circ, 45,76^\circ, 67,40^\circ, 70,66^\circ$ та $71,70^\circ$.

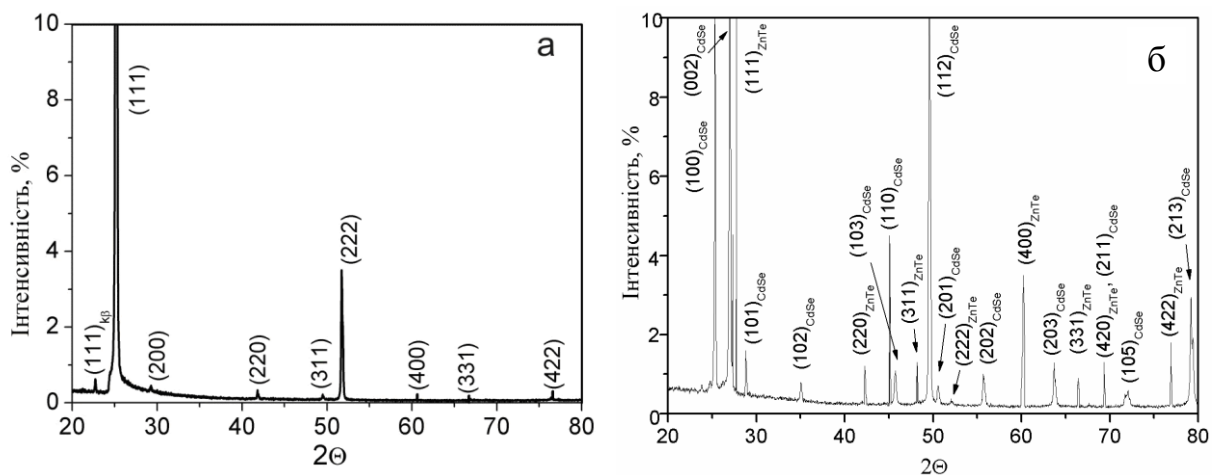


Рис. 5.14. Дифрактограми від плівок ZnTe на склі (а) та підшарі CdSe (б), отриманих при: $T_s = 573$ К

Прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки шарів ZnTe та CdTe було проведено за допомогою екстраполяційного методу Нельсона-Рілі [80]. Отримані результати наведені у таблиці 5.5. Зазначимо, що знайдені

значення періоду ґратки матеріалів добре узгоджуються з даними JCPDS (CdSe – $a = 0,42990$ нм, $c = 0,70100$ нм, ZnTe – $a = 0,61026$ нм) [181]. Значення періоду ґратки плівок ZnTe у гетероструктурі ($a = 0,61005$ - $0,61053$ нм) були дещо меншими, порівняно з шарами, отриманими при тих же умовах на склі ($a = 0,61040$ - $0,61075$ нм).

У випадку CdSe спостерігалось деяке зменшення періоду ґратки матеріалу у напрямі вісі c кристалічної ґратки у гетеросистемі ($a=0,42992$ - $0,43116$ нм, $c=0,69913$ - $0,69795$ нм), порівняно з даними, отриманими для плівок на склі ($a=0,43036$ - $0,43076$ нм, $c=0,70149$ - $0,70167$ нм).

За фізичним уширенням дифракційних ліній з використанням апроксимацій Гауса та Коші, а також метода потрійної згортки, нами були визначені субструктурні характеристики шарів ZnTe на склі та у гетеросистемі ZnTe/CdSe. Визначалися розміри ОКР (L) та рівень мікродеформацій (ε) у плівках у напрямках [111] та [200]. Одночасно ці ж характеристики розраховувалися у підшарі CdSe. Відповідні результати наведені у таблиці 5.7.

Як свідчать розрахунки, плівки CdSe, отримані в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних ($T_s = 873$ К), характеризуються достатньо великим розміром ОКР ($L = 71,3$ нм) та низьким рівнем мікродеформацій ($\varepsilon = 0,3 \cdot 10^{-3}$) у напрямі [101]. Оскільки плівки ZnTe були нанесені на скло при більш низьких температурах підкладки ($T_s = 573$ - 673 К), вони мають дещо менший розмір ОКР ($L = 59,7$ нм) та більш високий рівень мікродеформацій ($\varepsilon = 0,4 \cdot 10^{-3}$), ніж шари CdSe. При підвищенні температури осадження до $T_s = 673$ К, розмір ОКР в них збільшується ($L = 62,1$ нм). Одночасно відбувається деяке зниження рівня мікродеформацій у конденсатах ZnTe (до $\varepsilon = (0,3) \cdot 10^{-3}$). Подібне збільшення розміру ОКР спостерігається і в напрямі [200]. Він зростає від $26,8$ нм ($T_s = 573$ К) до $42,4$ нм ($T_s = 673$ К), при цьому рівень мікродеформацій у цьому напрямі зменшується від $\varepsilon = 1,3 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^{-3}$. Як показано нами раніше [196-197], збільшення розміру ОКР та зниження рівня мікродеформацій при підвищенні температури конденсації є характерним для сполук A_2B_6 .

Фазовий аналіз ГП ZnTe/CdSe (шар ZnTe отриманий при $T_s=673$ К (жирним шрифтом виділені піки від ймовірного твердого розчину сполук))

Досліджуваний зразок				JCPDS		CdSe	ZnTe	TP
Пік	d , нм	2θ	I	2θ	I			
1	0,354	25,03	15	25,03	100	-	(111)	-
2	0,351	25,34	100	25,30	100	(002)	-	-
3	0,329	27,02	100	27,00	75	(101)	-	-
4	0,311	29,02	15,53	29,10	20	-	(200)	-
5	0,254	35,04	7,97	35,02	35	(102)	-	-
6	0,228	40,16	2,99	-	-	-	-	?
7	0,211	42,28	11,54	42,32	55	-	(220)	-
8	0,198	45,60	45,88	45,67	70	(103)	-	-
9	0,194	45,76	10,90	-	-	-	-	?
10	0,187	48,20	14,70	48,28	40	-	(311)	-
11	0,183	49,56	100	49,56	50	(112)	-	-
12	0,180	50,49	7,10	50,55	12	(201)	-	-
13	0,164	55,68	10,09	55,72	8	(202)	-	-
14	0,152	60,20	35,13	60,30	34	-	(400)	-
15	0,145	63,70	12,87	63,67	8	(203)	-	-
16	0,140	66,42	9,37	66,58	16	-	(311)	-
17	0,139	67,40	2,05	-	-	-	-	?
18	0,138	67,34	13,56	67,84	8	(211)	(420)	-
19	0,133	70,66	2,45	-	-	-	-	?
20	0,131	71,70	4,95	-	-	-	-	?
21	0,129	72,06	5,86	71,89	14	(105)	-	-
22	0,124	76,94	13,22	77,08	28	-	(422)	-
23	0,120	79,16	29,48	79,39	18	(213)	-	-

Таблиця 5.6

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 ($T_{sZnTe} = 573$ К)					
ZnTe/скло	523	0,30	1,60	0,61075	-
ZnTe у ГП ZnTe/CdSe	523	0,30	1,40	0,61053	-
CdSe у ГП ZnTe/CdSe	873	4,90	2,10	0,43116	0,69795
ZnTe_CdSe_2 ($T_{sZnTe} = 673$ К)					
ZnTe/скло	623	2,10	0,80	0,61040	-
ZnTe у ГП ZnTe/CdSe	623	2,50	2,40	0,61005	-
CdSe у ГП ZnTe/CdSe	873	4,90	2,30	0,42992	0,69913

Субструктурні властивості шару ZnTe на склі та у ГП ZnTe/CdSe

Зразок	(hkl)	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$		
		апроксимація за		із згортки	апроксимація за		із згортки
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
шихта	(111)-(222)	28,6	36,4	37,5	2,0	2,1	1,2
	(200)-(400)	96,2	72,2	75,2	0,7	1,3	1,1
CdSe, $T_s=873$ К							
CdSe/скло	(101)-(202)	66,8	80,7	71,3	0,3	0,2	0,3
CdSe_ZnTe_1, $T_s=573$ К							
ZnTe/скло	(111)-(222)	58,4	57,5	59,7	0,5	0,3	0,4
	(200)-(400)	26,6	27,9	26,8	1,7	0,4	1,3
ZnTe/CdSe	(111)-(222)	65,1	63,9	64,2	2,1	1,6	1,8
	(200)-(400)	54,1	53,8	54,4	2,4	1,7	1,7
CdSe_ZnTe_2, $T_s=673$ К							
ZnTe/скло	(111)-(222)	61,3	62,7	62,1	0,4	0,2	0,3
	(200)-(400)	41,3	47,9	42,4	1,5	0,1	1,1
ZnTe/CdSe	(111)-(222)	74,2	119,6	86,3	0,1	0,3	0,2
	(200)-(400)	66,1	117,2	68,2	0,5	0,3	0,3

У конденсатах ZnTe на підшарі CdSe, порівняно з шарами на склі, спостерігається збільшення розміру ОКР як у напрямі [111], так і напрямі [200]. При температурі підкладки 673 К цей розмір збільшується з 62,1 нм до 86,3 нм (напряв [111]), одночасно рівень мікродеформацій зменшується від $\varepsilon = (0,3) \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon = (0,2) \cdot 10^{-3}$.

На нашу думку, всі особливості субструктури високотемпературних плівок ZnTe на CdSe можна пояснити їх гетероепітаксціальним нарощуванням, при якому зникає дрібнодисперсний перехідний шар на межі матеріалів. Це приводить до збільшення середнього розміру ОКР та зменшення рівня мікродеформацій у шарах.

5.5. Механізми струмоперенесення в ГП p -ZnTe/ n -CdSe

Як показали дослідження, прямі гілки ВАХ ГП In/ p -ZnTe/ n -CdSe/ІТО при низьких напругах зміщення ($U < 1,5$ В) описуються експоненціальною залежністю, в той час як при високих ($U > 20$ В) вони є суперлінійними у

подвійних логарифмічних координатах, що є характерним для інжекційних струмів. Такі особливості $I-U$ -залежностей звичайно спостерігаються для ГП з високим послідовним опором, коли при підвищенні напруги зміщення контактні механізми струмоперенесення змінюються об'ємними [148].

Прямі гілки темнових ВАХ гетероструктур $\text{In}/p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}/\text{ITO}$ були побудовані у напівлогарифмічному масштабі та наведені на рис. 5.15. Точками позначені отримані експериментальні дані, прямі лінії були проведені методом найменших квадратів з використанням програмного пакету чисельного аналізу Origin Pro 6.5.

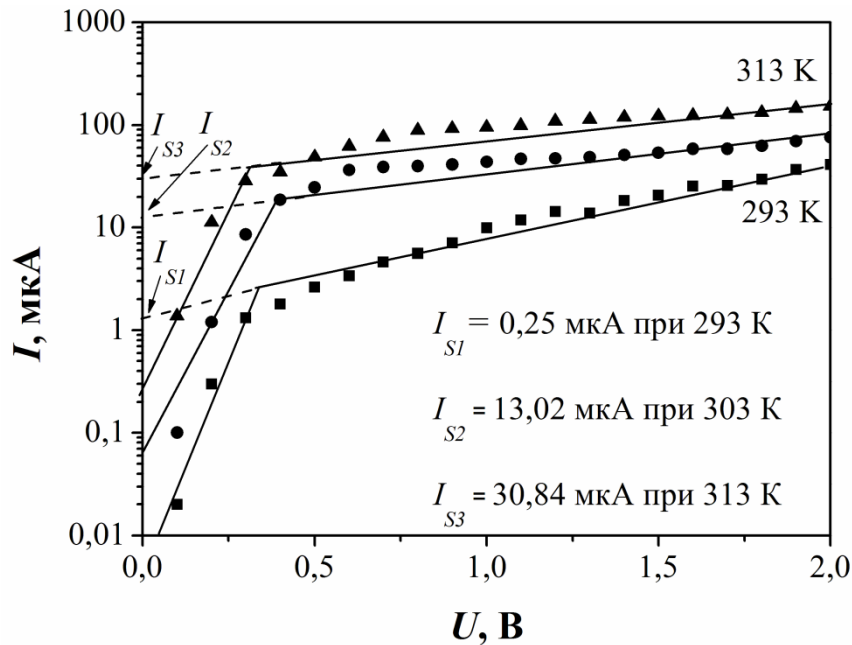


Рис. 5.15. Прямі гілки ВАХ ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$, отримані при різних температурах вимірювання. $T_s(\text{ZnTe}) = 573 \text{ K}$

Тип провідності конденсатів, отриманих в ідентичних технологічних умовах, визначений нами в попередніх дослідженнях. Було встановлено, що плівки мають CdSe електронну провідність, а плівки ZnTe – діркову.

На ВАХ ГП, наведених у напівлогарифмічному масштабі, спостерігаються дві ділянки з різними кутами нахилу до осі напруги. При нижчих напругах зміщення ($U < 0,5 \text{ V}$) для всіх досліджених зразків кут нахилу $I-U$ -

залежностей зменшується при зростанні температури вимірювання. Ця особливість є характерною для термоактиваційних механізмів проходження струму через межу ГП. Навпаки, незалежність кута нахилу ВАХ до осі напруг від температури вимірювання, що спостерігається при $U > 0,5$ В, є ознакою нетеплових механізмів струмоперенесення через структури [155].

Відомо [129], що механізм проходження струму через ГП визначається якістю межі поділу напівпровідникових матеріалів. При збільшенні кількості поверхневих дефектів на цій межі відбувається зміна механізму перенесення носіїв через перехід. При цьому погіршуються випрямляючі та інші характеристики напівпровідникових приладів. Погіршення якості межі поділу матеріалів, як правило, веде до заміни дифузійного механізму зарядоперенесення на рекомбінаційно - генераційний або тунельний. Таким чином, ідентифікація механізму перенесення заряду через багат шарову структуру дозволяє говорити про якість межі розподілу ГП переходу. Для визначення основних електрофізичних параметрів гетеросистем температурно-залежні ділянки ВАХ лінеаризувалися в координатах $\log I_s - 1/T$, в той час як температурно-незалежні – в координатах $\log I_s' - T$ (рис. 5.16). Далі, з використанням співвідношень (1.3-1.6) з отриманих прямих за їх нахилом та значеннями, що відсікалися на осі струмів, знаходилися конкретні значення сталих A , U_{k0} , α і β . Результати розрахунків систематизовані у таблиці 5.8. Як видно з таблиці, коефіцієнт ідеальності досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 2,15-2,48$. Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на ГП $U_{k0} = (2,34-2,39)$ еВ добре корелюють з розрахованими теоретично: U_{k0} (теор.) = $\varphi_{CdSe} - \varphi_{ZnTe} = 5,68 - 3,36 = 2,32$ еВ (де φ – робота виходу електрона). При цьому спостерігається збільшення U_{k0} при підвищенні температури осадження плівки ZnTe. Це може бути обумовлено зміною фазового складу шару ZnTe та стану межі поділу напівпровідників.

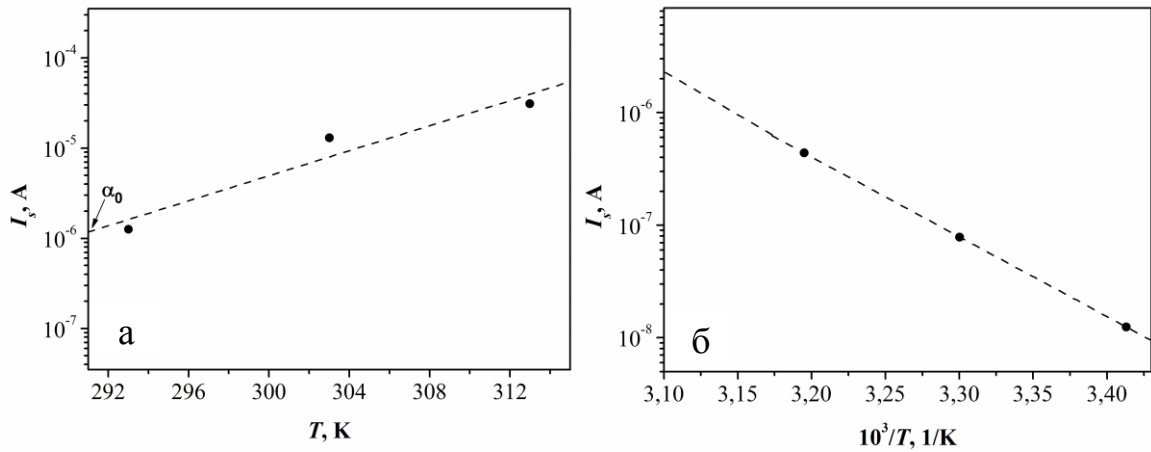


Рис. 5.16. Типові температурні залежності струму насичення I_s для $U > 0,5$ В (а) та $U < 0,5$ В (б) гетеросистеми $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$. $T_s = 673$ К – ZnTe.

Таблиця 5.8.

Основні електрофізичні параметри ГП $n\text{-ZnTe}/p\text{-CdSe}$

Температура конденсації шару ZnTe T_s , К	Коефіцієнт ідеальності A	Висота потенційного бар'єру U_{k0} , еВ	Параметр α	Параметр β
573	2,48	2,34	0,95	0,11
673	2,15	2,39	0,95	0,08

Спільний аналіз ВАХ, температурної залежності струму насичення I_s та сталих, що характеризують струмопереносу в структурі свідчать, що в ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$ при напругах зміщення $U < 0,5$ В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при $U > 0,5$ В змінюється тунельно-рекомбінаційним.

Висновки до розділу 5

1. Вперше методом КЗО при різних фізико-технологічних умовах конденсації напівпровідникових шарів отримані тонкоплівкові ГП ZnTe/CdSe, які можуть бути використані як фотодетектори, детектори жорсткого

випромінювання та СЕ. Встановлено, що у випадку нанесення плівок ZnTe на підшар CdSe при низьких температурах підкладки $T_s < 573$ К вплив даного підшару на структурні та субструктурні характеристики цих конденсатів є незначним; при підвищенні температури конденсації до $T_s = 673$ К відбувається гетероепітаксіальне нарощення плівок ZnTe на підшарі CdSe у межах кристалітів останнього, що приводить до збільшення розміру зерен та ОКР шарів, покращення досконалості їх текстури, збільшення періоду ґратки матеріалу.

2. Дослідження темнових ВАХ ГП ZnTe/CdSe показало, що в області напруг зміщення $U < 0,5$ В в структурах реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм струмоперенесення, а вище цієї напруги тунельно-рекомбінаційний. Коефіцієнт ідеальності ВАХ досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 2,15-2,48$.

3. Вперше було проведено числове моделювання оптичних втрат, темнових та світлових ВАХ, квантового виходу СЕ на основі ГП ZnTe/CdSe і ZnSe/CdSe та визначені їх експлуатаційні параметри в залежності від товщин поглинаючих і віконних шарів, температури експлуатації. Показано, що втрати, зумовлені відбиттям світла на всіх межах поділу допоміжних та віконних шарів СЕ зі структурою скло/ p -CuO/ p -ZnTe/ n -CdSe не перевищують 25%, в основному становлячи 12-17%.

4. В результаті моделювання фізичних процесів, які відбуваються при освітленні СЕ встановлено, що максимальна ефективність фотоперетворювачів на основі ГП p -ZnTe/ n -CdSe з оптимальною конструкцією (товщина поглинаючого 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 фоточутливості, яка лежить в інтервалі $\lambda = (516 - 732)$ нм. Максимальна ефективність СЕ на основі ГП n -ZnSe/ n -CdSe, суттєво нижча і не перевищує $\eta = 5\%$, що обумовлено великою кількістю поверхневих станів на гетеромежі, внаслідок невідповідності періодів ґраток контактуючих матеріалів.

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 мікродеформацій, 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 проведених розрахунків сталих ґратки вюрцитної фази CdSe (ZnSe) методами Бредлі–Джея та Нельсона–Рілі, що дозволив встановити 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;

– встановлено, 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 мікродеформацій 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 мікродеформацій 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 –(248–251) см⁻¹; LO2 –(494–500) см⁻¹; LO3 – (734–749) см⁻¹; LO4 – (994–998) 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 $d_{\text{CdSe}} = 3$ мкм, товщина віконного шару $d_{\text{ZnTe}} = 0,1$ мкм, $T = 320$ К) може досягати значень $\eta = 17,36$ % ($U_{oc} = 0,87$ В, $J_{sc} = 24,91$ мА/см², $FF = 71,02$ %). Відповідні фотоперетворювачі мають широку область фоточутливості, що лежить в інтервалі $\lambda = (516 - 732)$ 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 12–17 %. 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: $T_e = 973$ К; $T_s = 573$ - 673 К для ZnTe та $T_e = 973$ К; $T_s = 773$ 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 гетероепітаксialного нарощення шару телуриду цинку на підшар селеніду кадмію, 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 $A = 2,15$ – $2,48$. Най-нижче 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 $U_{k0} = (2,34$ – $2,39)$ еВ непогано корелюють з розрахованими теоретично.

ПРИМІТКИ

На завершення автор висловлює глибоку подяку науковому керівнику, завідувачу кафедри електроніки та комп'ютерної техніки, доктору фізико-математичних наук, професору Опанасюку А.С. за постійну увагу і керівництво під час написання дисертації, співробітнику ІФ НАН України, доктору фіз.-мат. наук, професору Гнатенку Ю.П., співробітнику Національного технічного університету «ХПІ» доц. Старікову В.В. за допомогу та консультації при дослідженні люмінесцентних та оптичних властивостей тонких плівок, професору університету Соган (Сеул, Півд. Корея) Чену Х. за допомогу та консультації при проведенні досліджень спектрів раманівського розсіювання плівок, професору кафедри наноелектроніки СумДУ Перекрестову В.І. за проведення ряду електронно-мікроскопічних досліджень; старшому науковому співробітнику Інституту прикладної фізики НАН України, канд. фіз.-мат. наук Данильченку С.М. за допомогу при проведенні рентгеноструктурних досліджень.

Автор вдячний всім викладачам, співробітникам і аспірантам кафедр електроніки та комп'ютерної техніки, прикладної фізики та загальної та теоретичної фізики Сумського державного університету, електронних приладів і автоматики Конотопського інституту Сумського державного університету за підтримку при виконанні та оформленні роботи. Хочу висловити подяку колективу лабораторії “Геліоенергетики та оптоелектроніки” за підтримку та участь в обговоренні результатів дисертаційної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Adachi S. Properties of group –IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi – Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. – 387 p.
2. Bhargawa R. Wide bandgap II-VI semiconductors / R. Bhargawa – London, United Kingdom: INSPEC, 1997. – 271 p.
3. Dharmadasa I.M. Advances in thin-film solar cells / I.M. Dharmadasa – Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2012. – 216 p.
4. Brundle C.R. Encyclopedia of materials characterization. Surfaces, interfaces, thin films / C.R. Brundle, C.A. Evans Jr., S. Wilson – Butterworth-Heinemann, USA: Reed Publishing, 1992. – 775 p.
5. Abou-Ras D. Advanced Characterization techniques for thin film solar cells / D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2011. – 547 p.
6. Pearton S.J. Wide band gap semiconductors. Growth, processing and applications/ S.J. Pearton – Park Ridge, USA: Noyes Publications, 2000.–571 p.
7. Yadav A.A. Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films thin films deposited by spray pyrolysis / A.A. Yadav, M.A. Bapote, E.U. Masumdar // Mater. Chem. Phys. – 2010. – V. 121. – P. 53 - 57.
8. Wishwakarma S.R. Thickness dependent properties of n-CdSe thin films fabricated by electron beam evaporation technique / S.R. Wishwakarma, A. Kumar, S. Das [et al] // Chalcogenide Lett. – 2013. – V. 10, № 7. – P. 239 - 246.
9. Antohe S. Optical and morphological studies of thermally vacuum evaporated ZnSe thin films / S. Antohe, L. Ion, M. Girtan [et al] // Rom. Rep. Phys. – 2013. –V. 65, №3. – P. 805 - 811.
10. Dondapati H. Enhanced photocurrent in solution processed electrochemically coupled CdSe nanocrystals thin films / H. Dondapati, D. Ha, A.K. Pradham // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103. – P. 21114-1-21114-4.

11. Larramendi E.M. On the isothermal closed space sublimation growth of CdSe using a mixed source for selenium / E.M. Larramendi, K. Gutierrez Z-B., O. de Melo [et al] // *J. Crystal Growth*. – 2010. – V. 312. – P. 1807-1812.

12. Shapoval P. The conditions effect of obtaining CdS and CdSe films on their structural and optical properties / P. Shapoval, R. Guminilovych, I. Yatshyshyn // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – V. 7, № 3. – P. 345-350.

13. Sobhani A. Synthesis and characterization of CdSe nanostructures by using a new selenium source: effect of hydrothermal preparation conditions / A. Sobhani, M. Salavati-Niasari // *Mater. Res. Bull.* – 2014. – V. 57. – P. 7-14.

14. Shyju T.S. Solvothermal synthesis deposition and characterization of cadmium selenide (CdSe) thin films by thermal evaporation technique / T.S. Shyju, S. Anandhi, R. Indirajith [et al] // *J. Crystal Growth*. – 2011. – V. 337. – P. 38-45.

15. Sharma K. Determination of dispersive optical constants of nanocrystalline CdSe (nc-CdSe) thin films / K. Sharma, A.S. Kaabi, G.S.S. Saini [et al] // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – V. 47. – P. 1400-1406.

16. Khairnar U. Optical properties of polycrystalline zinc selenide thin films / U. Khairnar. S. Behere, P. Pavar // *Materials Science and Application*. – 2012. – V. 3. – P. 36-40.

17. Rouleay C.M. Growth of p-type ZnTe and n-type CdSe films on GaAs (001) by pulsed laser ablation / C.M. Rouleay, D.H. Lowdnes // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – V. 127 - 129. – P. 418 - 424.

18. Yukselici M.H. A detailed examination of the growth of CdSe thin films through structural and optical characterization / M.H. Yukselici, A. Asikoglu Buzkurt, B. Can Omur // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – V. 48. – P. 2442 - 2449.

19. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П. Калинин, В.Б. Алесковский. – Л: Изд-во ЛГУ, 1978. – 311 с.

20. Rudolph P. Growth of twin reduced ZnSe bulk crystals from the melt /

P. Rudolph, K. Umetsu, H.J. Koch [et al] // *J. Crystal Growth*. – 1994. – V. 143. – P. 359 – 361.

21. Raturi A.K. Structural and photoconducting properties of sprayed CdSe films / A.K. Raturi, R. Thangaraj, A.K. Sharma [et al] // *Thin Solid Films*. – 1982. – V. 91. – P. 55 - 64.

22. Ramalingam G. Investigation on the structural and morphological behaviour of CdSe nanoparticles by hydrothermal method / G. Ramalingam, J. Madhavan // *Scholars Research Library, Archives of Appl. Sci. Res.* – 2011. – V.3, №3. – P. 217 - 224.

23. Perna G. Reflectance and photoluminescence characterization of CdS and CdSe heteroepitaxial films deposited by laser ablation technique / G. Perna, V. Capozzi, S. Pogliara [et al] // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 387. – P. 208 - 211.

24. Pathan H.M. Preparation and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by SILAR method / H.M. Pathan, B.R. Sankapal, J.D. Desai [et al] // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – V. 78. – P. 11 - 14.

25. Pathel K.D. Chemical and structural characterization of CdSe thin films / K.D. Pathel, R.K. Shan, D.L. Makhija [et al] // *J. Ovonic Res.* – 2008. – V. 4, № 61. – P. 129 - 139.

26. Hus S.M. Physical properties of CdSe thin films produced by thermal evaporation and e-beam techniques: diss. M.S. in physics / Saban Mustafa Hus. – Istanbul, Middle East Technical University, 2006. – 84 p.

27. Murali K.R. Structural and photoelectrochemical properties of CdSe thin films deposited by the vacuum evaporation technique / K.R. Murali, K. Srinivasan, D.C. Trivedi // *Mater. Sci. Engin. B.* – 2004. – V. 111. – P. 1 - 4.

28. Murali K.R. Characteristics of nanocrystalline CdSe films / K.R. Murali, V. Swaminathan, D.C. Trivedi // *Sol. Energy Mater. Sol. Sell.* – 2004. – V. 81. – P. 113 – 118.

29. Castiblanco R. Determination of the optical properties of ZnSe thin films using the transfer matrix method / R. Castiblanco, J. Vargas, J. Morales [et

al] // J. Phys. Conf. Ser. – 2014. – V. 480. – P. 012025-1-012025-6.

30. Moses K. Synthesis, characterization and spectroscopy of composites of grapheme with CdSe and CdS nanoparticles / K. Moses, L.S. Panchakarla, H.S.S. Ramakrishna Matte [et al] // Indian J. Chem. – 2011. – V. 50A. – P. 1239 – 1247.

31. Метелева Ю.В. Свойства пленок CdSe, полученных аиролизом $[Cd((NH_2)_2CSe)_2Cl_2]$ / Ю.В. Метелева, Н.А. Радычев, Г.Ф. Новиков // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 5. - С. 526 – 536.

32. Mariappan R. The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films / R. Mariappan, V. Ponneswamy, S.M. Mohan [et al] // Mat. Sci. Semicon. Proc. – 2012. – V. 15. – P. 174 - 180.

33. Mahavela P. Transparent high-performance CdSe thin-film solar cells / P. Mahavela, S. Jeedigunta, S. Vakkalanka [et al] / Thin Solid Films. – 2005. – V. 480-481. – P. 466 - 470.

34. Lou S. Annealing effects on the photoresponce properties of CdSe nanocrystal thin films / S. Lou, C. Zhou, H. Wang [et al] // Mater. Chem. Phys. – 2011. – V. 128. – P. 483 - 488.

35. Levichev S. Post growing annealing effect on the optical, electrical and structural properties of CdSe nanocrystals embedded in silica thin films / S. Levichev, A. Chanboun, A.G. Rollo [et al] // Thin Solid Films. – 2009. – V. 517. – P. 2538 - 2540.

36. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники $A^{II}B^{VI}$ и их применение / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113, № 1. – С. 129 – 155.

37. Horley P.P. On correlation of CdS and CdSe valence band parameters / P.P. Horley, V.V. Gorley, P.M. Gorley [et al] // Thin Solid Films. – 2005. – V. 480 – 481. – P. 376 – 386.

38. Hankare P.P. X-ray and optical properties of chemically deposited nanocrystalline CdSe thin films / P.P. Hankare, P.A. Chate, D.J. Sathe [et al] // J. Alloy Compd. – 2010. – V. 503. – P. 220 – 223.

39. Soundeswaran S. Growth of ZnSe thin films by electrocrystallization technique / S. Soundeswaran, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran [et al] // Mater. Chem. Phys. – 2003. – V. 82. – P. 268 – 272.

40. Kokate A.V. Structural, compositional and optical properties of electrochemically deposited stoichiometric CdSe thin films from non-aqueous path / A.V. Kokate, U.B. Suryavanshi, C.H. Bhosade // Sol. Energy. – 2006. - V. 80. – P. 156 – 160.

41. Houston G.S. Preparation and analysis of cross-sections of etched and unetched CdSe semiconductor thin films / G.S. Houston, J.F. McCann, D. Haneman // Sol. Energy Mater. – 1982. – V. 7. – P. 139 – 147.

42. Athanassopoulou M.D. Structural and electrical properties of annealed CdSe films on Ni substrate / M.D. Athanassopoulou, J.A. Mergos, M.D. Palailogopoulou [et al] // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 6515 – 6520.

43. Alam S. Optical and structural characterization of CdSe and CdTe layers and fabrication of a CdTe/CdSe structure / S. Alam, M.A.K. Pathan, K.A.M.H. Sidiquee [et al] // Optik. – 2013. – V. 124. – P. 2165 - 2170.

44. Chandramohan R. Preparation and characterization of electrosynthesized zinc selenide thin films/ R. Chandramohan, T. Mahalingam, J.P. Chu [et al] // J. Mater. Electrochem. Syst. – 2005. – V. 8. – P. 143 – 148.

45. Murali K.R. Pulse electrodeposited zinc selenide films and their characteristics / K.R. Murali, S. Dhanapandijana, C. Manoharana // Chalcogenide Lett. – 2009. – V. 6, № 1. – P. 51 – 56.

46. Klochko N.P. Characteristics of the structure, composition and properties of electrodeposited zinc selenide films / N.P. Klochko, S.N. Grigorov, V.P. Kopach [et al] // Functional Materials. – 2006. – V. 13, № 3. – P. 393 – 396.

47. Khlyap G. New heterostructures n-PbS/n-ZnSe: long-term stability of electrical characteristics / G. Khlyap, M. Andrukhiv // Cryst. Res. Technol. – 1999. – V. 34, № 5-6. – P. 751 – 756.

48. Kassim A. Composition, morphology and optical characterization of chemical bath deposited ZnSe thin films / A. Kassim, H.S. Min, T.W. Tee [et al] // *Eur. J. Appl. Sci.* – 2011. – V. 3, № 3. – P. 75 – 80.
49. Lemasson P. Low resistive ZnSe substrates / P. Lemasson, A. Riveira, G. Didier [et al] // *J. Crystal Growth.* – 1999. – V. 197. – P. 462 – 465.
50. Song J. Device modeling and simulation of the performance of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells / J. Song, S.S. Li, C.H. Huang [et al] // *Sol. State Electron.* – 2004. – V.48. – P. 73 – 79.
51. Khomane A.S. Structural, optical and electrical characterization of chemically deposited CdSe thin films / A.S. Khomane, P.P Hankare // *J. Alloy Compd.* – 2010. – V. 489. – P. 605 – 608.
52. Gupta P. Influence of the particle size on the optical properties of CdSe nanoparticles / P. Gupta, M. Ramparakhiana // *The Open Nanoscience Journal.* – 2009. – V. 3. – P. 15 – 18.
53. Esparza-Ponce H.E. Growth technology, X-ray and optical properties of CdSe thin films / H.E. Esparza-Ponce, J. Hernandez-Borja, A. Reyes-Rojas [et al] // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 113. – P. 824 – 828.
54. Kassim A. Chemical bath deposition of ZnSe thin films: SEM and XRD characterization / A. Kassim, H.S. Min, T.W. Tee [et al] // *Eur. J. Appl. Sci.* – 2011. – V.3, № 3. – P. 113 – 116.
55. Karatay A. Thickness-dependent nonlinear absorption behaviours in polycrystalline ZnSe thin films / A. Karatay, H.G. Yaglioglu, A. Elmali [et al] // *Optics Commun.* – 2012. – V. 285. – P. 1471 – 1475.
56. Gopakumar N. Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications / N. Gopakumar, P.S. Anjana, P.K. Vidjadharan Pillai // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V. 45. – P. 6653 – 6656.
57. Deshpande M.P. Characterization of CdSe thin films deposited by chemical bath solutions containing triethanolamine / M.P. Deshpande, N. Garg, S.V. Bhatt [et al] // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* – 2013. – V. 16. – P. 915 – 922.

58. Li H. Growth and characterizations of bulk ZnSe single crystal by chemical vapor transport / H. Li, W. Jie // *J. Crystal Growth*. – 2003. – V. 257. – P. 110 -115.

59. Wang B.B. Study on effects of time and temperature on growth of nanocrystalline zinc selenide synthesized by hydrothermal method / B.B. Wang, X.Z. Xu // *J. Crystal Growth*. – 2009. – V. 311. – P. 4759 – 4762.

60. Gao X. Optical detection of organophosphorus compounds based on Mn-doped ZnSe d-dot enzymatic catalytic sensor / X. Gao, G. Tang, X. Su // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2012. – V. 36, № 1. – P. 75 - 80.

61. Kainthla R.C. Photo-electronic properties of solution-growth CdSe films / R.C. Kainthla, D.K. Pandya, K.L. Chopra // *Solid-state Electron*. – 1982. – V. 25, № 1. – P. 73 – 76.

62. Sadekar H.K. Nanocrystalline ZnSe thin films prepared by solution growth technique for photosensor application / H.K. Sadekar, A.V. Ghule, R. Sharma // *Composites: Part B*. – 2013. – V. 44. – P. 553 – 557.

63. Guziewicz E. Atomic layer deposition of thin films of ZnSe – structural and optical characterization / E. Guziewicz, M. Godlewski, K. Kopako [et al] // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 446. – P. 172 – 177.

64. Chaparro A.M. Morphological and compositional study of CBD:ZnSe thin films by microscopy techniques and angle resolved XPS / A.M. Chaparro, C. Maffiote, M.T. Gutierrez [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 358. – P. 22 – 29.

65. Akaltun Y. The relationship between refractive index-energy gap and the film thickness effect on the characteristic parameters of CdSe thin films / Y. Akaltun, M. Ali Yildirim, A. Ates [et al] // *Optics Commun*. – 2011. – V. 284. – P. 2307 – 2311.

66. Ju Z.G. Structural phase control of CdSe thin films by metalorganic chemical vapor deposition / Z.G. Ju, Y.M. Lu, J.Y. Zhang [et al] // *J. Crystal Growth*. – 2007. – V. 307. – P. 26 – 29.

67. Zhang X.T. Structure and photoluminescence of ZnSe nanoribbons

grown by metal organic chemical vapor deposition / X.T. Znahg, K.M. Ip, Z. Liu [et al] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84, № 14. – P. 2641 – 2643.

68. Chunggaze M. Deposition of thin films of CdSe and ZnSe by MOCVD using simple air-stable precursors / M. Chunggaze, J. McAleese, P. O'Brien [et al] // *Chem. Commun.* – 1998. – V. 1. - P. 833 – 834

69. Triboulet R. Some fundamentals of the vapor and solution growth of ZnSe and ZnO / R. Triboulet, J.M. N'Tep, M. Barbe [et al] // *Phys. B.* – 1992. – V. 198 – 199. – P. 968 – 974.

70. Tafreshi M.J. Micromorphological studies of the ZnSe single crystals grown by chemical vapor transport technique / M.J. Tafreshi, K. Balakrishnan, R. Dhanasekaran // *J. Mater. Sci.* – 1997. – V. 32. – P. 3517 – 3521.

71. Durdu B.G. Investigation of zinc selenide and copper selenidethin films produced by chemical bath deposition / B.G. Durdu, U. Alfer, A. Kucukonder [et al] // *Acta Phys. Pol. A.* – 2013. – V. 124, №1. – P. 41 – 45.

72. Devadson S. Structural and optical properties of vapor deposited multi-layer CdSe thin films / S. Devadson, M.R. Muhamed // *Phys. B.* – 2007. – V. 393. – P. 125 – 132.

73. Sankar N. On the thermal and optical properties of ZnSe and doped ZnSe crystals grown by PVT / N. Sankar, K. Ramachandran // *J. Crystal Growth.* – 2003. – V. 247. – P. 157 – 165.

74. Huang C.W. Investigation on the properties of molecular beam deposited ZnSe films / C.W. Huang, H.M. Wang, Y.L. Jiang [et al] // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517. – P. 3667 – 3671.

75. Rizzo A. The influence of the momentum transfer on the structural and optical properties of ZnSe thin films prepared by r.f. magnetron sputtering / A. Rizzo, M.A. Tagliente, L. Ceneve [et al] // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 368. – P. 8 – 14.

76. Morales M. Optimization of ZnSe-SiO₂ nanostructures deposited by radio-frequency magnetron sputtering: correlations between plasma species and thin film composition, structural and microstructural properties / M. Morales,

N. Vivet, M. Levalois [et al] // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515. – P. 5314 – 5323.

77. Dhanasekaran V. Structural and optical properties of electrosynthesized ZnSe thin films / V. Dhanasekaran, T. Mahalingam, J.K. Rhee [et al] // *Optik*. – 2013. – V.124, № 3. – P. 255 – 260.

78. Giardini A. Structural and optical properties of II-VI thin films and II-VI multilayered structures grown on silicon by laser ablation / A. Giardini, M. Ambrico, D. Smaldone [et al] // *Mater. Sci. Engin.* – 1997. – V. B43. – P. 102 – 107.

79. Chen L. Comparative study of ZnSe thin films deposited from modified chemical bath solutions with ammonia-containing and ammonia-free precursors / L. Chen, D. Zhang, G. Zhai [et al] // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – V. 120. – P. 456 – 460.

80. Sutah Kissinger N.J. Substrate-temperature-dependent structural and optical properties of ZnSe thin films fabricated by using an electron beam evaporation technique / N.J. Sutah Kissinger, N. Velmurugan, K. Perumal // *J. Kor. Phys. Soc.* – 2009. – V. 55, № 4. – P. 1577 – 1581.

81. Weigand W. Structural investigation of the ZnSe(001)-c(2x2) surface / W. Weigand, A. Muller, L. Killian [et al] // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 68. – P. 241314-1 – 241314-4.

82. Wagner V. Raman and electroreflectance analysis of internal electric fields in ZnSe / V. Wagner, M. Becker, M. Weber [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 364. – P. 119 – 123.

83. Hsu C.T. Growth of ZnSe thin films on ITO/glass substrates by low pressure metalorganic chemical vapor deposition / C.T. Hsu, Y.J. Lin, Y.K. Su [et al] // *J. Crystal Growth*. – 1992. – V. 125. – P. 420 – 424.

84. Mahfoz Kotb H. Annealing temperature dependence of the optical and structural properties of selenium-rich CdSe thin films / H. Mahfoz Kotb, M.A. Dabban, A.Y. Abdel-Latif [et al] // *J. Alloy Compd.* – 2012. – V. 512. – P. 115 – 120.

85. Bacaksiz E. Effect of substrate temperature and post-deposition annealing on the properties of evaporated CdSe thin films / E. Bacaksiz, B.M. Bosoi, M. Altunbas [et al] // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2007. – V. 244, № 2. – P. 497 – 504.

86. Baban C. On the structural and optical characteristics of CdSe thin films / C. Baban, G.I. Rusu // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V. 211. – P. 6 – 12.

87. Rao G.K. Studies on vacuum deposited p-ZnTe/n-ZnSe heterojunction diodes / G.K. Rao, K.V. Bangera, G.K. Shivakumar // *Solid State Electron.* – 2010. – V. 54. – P. 787 – 790.

88. Venkatachalam S. Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, D. Mangalarai, Sa.K. Narayandass // *Phys. B.* – 2007. – V. 393. – P. 47 – 55.

89. Venkatachalam S. Optoelectronic properties of ZnSe thin films / S. Venkatachalam, S. Agilam, D. Mangalaraj [et al] // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* – 2007. – V. 10. P. – 128 – 132.

90. Venkatachalam S. Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films / S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass [et al] // *Phys. B.* – 2005. – V. 358. – P. 27 – 35.

91. Venkatachalam S. Structural, optical properties and VCNR mechanisms in vacuum evaporated ionide doped ZnSe thin films / S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 5137 – 5142.

92. Venkatachalam S. Spectroscopic ellipsometry (SE) studies on vacuum-evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, D. Soundararajan, P. Peranantham [et al] // *Mater. Charact.* – 2007. – V. 58. – P. 715 – 720.

93. Venkatachalam S. Composition, structural, dielectric and DC characterization of vacuum deposited ZnSe thin films / S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass [et al] // *Vacuum.* – 2007. – V. 81. – P. 928 – 933.

94. Venkatachalam S. Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandram, P. Suresh Kumar [et al] // *Mater. Charact.* – 2007. – V. 58. – P. 794 – 799.

95. Vakulenko O.V. IR-luminescence of ZnSe-based scintillators / O.V. Vakulenko, V.M. Kravchenko // *Functional Materials.* – 2004. – V. 11, № 1. – P. 90 – 95.

96. Валеев Р.Г. Электрофизические и оптические свойства тонких пленок ZnSe в различных структурных состояниях / Р.Г. Валеев, П.Н. Крылов, В.Ф. Кобзиев [и др.] // *Вестник Удмуртского университета.* – 2005. - №4. – С. 165 – 170.

97. Rusu G.I. Microstructural characterization and optical properties of ZnSe thin films / G.I. Rusu, V. Ciupina, M.E. Popa [et al] // *J. Non-crystalline Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 1525 – 1528.

98. Kathalingam A. Optical and structural study of electrodeposited zinc selenide thin films / A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja [et al] // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – V. 106. – P. 215 – 221.

99. Kale R.B. Influence of air annealing on the structural, morphological, optical and electrical properties of chemically deposited ZnSe thin films / R.B. Kale, C.D. Lokhande // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 252. – P. 929 – 938.

100. Pardo Gonzalez A.P. Physical properties of ZnSe thin films deposited on glass and silicon substrates / A.P. Pardo Gonzalez, H.G. Castro-Lora, L.D. Lopez-Carreno // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2014. – V. 75. – P. 713 – 725.

101. Ashraf M. Effect of annealing on structural and optoelectronic properties of nanostructured ZnSe thin films / M. Ashraf, S.M.S. Akhtar, A.F. Khan [et al] // *J. Alloy. Compd.* – 2011. – V. 509. – P. 2414 – 2419.

102. de Melo O. Low temperature growth of epitaxial CdSe thin films by an isothermal closed space sublimation technique using two elemental sources / O. de Melo, E. Sanchez, H. Rodriguez [et al] // *Mater. Chem. Phys.* – 1999. – V. 59. P. 120 – 124.

103. Baban C. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films

/ C. Baban, G.I. Rusu, P. Prepetila // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2005. – V.7, № 2. – P. 817 – 821.

104. Venkata Subbaiah Y.P. Close-spaced evaporated ZnSe films: preparation and characterization / Y.P. Venkata Subbaiah, P. Prathap, M. Devika [et al] // *Phys. B.* – 2005. – V. 365. – P. 240 – 246.

105. Rusu G.I. Structural characterization and optical properties of ZnSe films / G.I. Rusu, M. Diciu, C. Pirghie [et al] // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 9500 – 9505.

106. Rusu G.I. On the electronic transport properties of polycrystalline ZnSe films / G.I. Rusu, M.E. Popa, G.G. Rusu [et al] // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V. 218. – P. 222 – 230.

107. Kalita P.K. Structural characterization of vacuum evaporated ZnSe thin films / P.K. Kalita, B.K. Sarma, H.L. Das // *B. Mater. Sci.* – 2000. – V. 23, № 4. – P. 313 – 317.

108. Wang J. Raman scattering characterization of the crystalline qualities of ZnSe films grown on s-passivated GaAs(100) substrates / J. Wang, X.H. Liu, Z.S. Li [et al] // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67, № 14. – P. 2043 – 2045.

109. Ohtake A. Wurtzite-zinc-blende polytypism in ZnSe on GaAs (111) / A. Ohtake, J. Nakamura, M. Terauchi [et al] // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P. 195325-1 – 195325-4.

110. Newbury D.M. The effect of annealing treatment on the microstructure of layers of zinc selenide deposited onto (100) germanium surfaces / D.M. Newbury, D.L. Kirk // *Thin Solid Films.* – 1974. – V. 22. – P. 323 – 330.

111. Хомченко А.В. Структура и нелинейные оптические свойства пленок селенида цинка / А.В. Хомченко // *ЖТФ.* – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 60 – 63.

112. Wei H. One-pot synthesis of ultranarrow single crystal ZnSe nanowires / H. Wei, Y. Su, S. Chen [et al] // *Mater. Lett.* – 2012. – V. 67. – P. 269 – 272.

113. Kuznicki Z.T. The electrical model of polycrystalline CdSe thin films / Z.T. Kuznicki // *Thin Solid Films*. – 1973. – V. 33. – P. 349 - 354.

114. Arai T. Photoluminescence of granular CdSe films / T. Arai, T. Orii, H. Ichikawa [et al] // *Mater. Sci. Engin.* – 1996. – V. A217/218. – P. 159 – 163.

115. Vaksman Yu. F. Growing and physical properties of indium-doped zinc selenide crystals / Yu.F. Vaksman, Yu.A. Nitsuk, Yu.F. Purtov [et al] // *Functional Materials*. – 2003. – V. 10, № 2. – P. 330 – 332.

116. Ваксман Ю.Ф. Получение и оптические свойства монокристаллов ZnSe, легированных кобальтом / Ю.Ф. Ваксман, В.В. Павлов, Ю.А. Ницук [и др.] // *ФТП*. – 2006. – Т. 40, №7. – С. 815 – 818.

117. Kozielski M. Characterization of materials by Raman scattering / M. Kozielski // *Acta Phys. Pol. A*. – 2007. – V. 111, № 3. – P. 343 – 360.

118. Klochko N.P. Influence of vacuum annealing on the composition of electrochemically deposited zinc selenide layers / N.P. Klochko, N.D. Volkova, M.V. Dobrotvorskaya [et al] // *Functional materials*. – 2005. – V. 12, № 1. – P. 35 – 40.

119. Hai-Sing J. Photoluminescence properties of ZnSe/SiO₂ composite thin films prepared by sol-gel method / J. Hai-Sing, C. Jun, Y. Xi // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2006. – V. 16. – P. 266 – 269.

120. Jakubek Z.J. Exciton recombination and upconverted photoluminescence in colloidal CdSe quantum dots / Z.J. Jakubek, J. de Vries, S. Lin [et al] // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112. – P. 8153 – 8158.

121. Hamersky J. Kritische substrattemperaturen. I. Messverfahren zur festlegung der kritischen substrattemperaturen und bestimmung der kritischen geraden bei CdSe, Cd und Se / J. Hamersky // *Thin Solid Films*. – 1973. – V. 17. – P. 265 – 276.

122. Artemyev M.V. Spectroscopic study of electronic states in an ensemble of close-packed CdSe nanocrystals / M.V. Artemyev, U. Woggon, H. Jaschinski [et al] // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – P. 11617 – 11621.

123. Pouloupoulos P. Growth and optical absorption of thin ZnSe films / P.

Poulopoulos, S. Beskoutos, V. Karoutos [et al] // J. Phys. Conf. Ser. – 2005. – V. 10. – P. 259 – 262.

124. Pal R. ZnSe films: preparation and properties / R. Pal, S. Chaudhuri, A.K. Pal // Vacuum. – 1995. – V. 46, № 11. – P. 1255 – 1260.

125. Мовчан Б.А. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония / Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин // ФММ. – 1969. – Т. 28, №4. – С. 653 – 660.

126. Nesheva D. Raman scattering from ZnSe nanolayers / D. Nesheva, N.J. Scepanovic, S. Askaric [et al] // Acta Phys. Pol. A. – 2009. – V. 116, № 1. – P. 75 - 77.

127. Bacaksiz E. The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal-evaporated ZnSe thin films / E. Bacaksiz, S. Aksu, I. Polat [et al] // J. Alloy. Compd. – 2009. – V. 487. – P. 280 – 285.

128. Green R.G. High pressure X-ray and Raman study of ZnSe / R.G. Green, H. Loo, A.L. Ruoff // J. Phys. Chem. Solids. – 1995. – V. 56, № 3-4. – P. 521 – 524.

129. Chopra K.L. Thin-film solar cells: An overview / K.L. Chopta, P.D. Paulson, V. Dutta // Progr. Photovolt. Res. Appl. – 2004. – V.12. – P. 69 – 92.

130. Ryzhikov V. Absolute light yield of ZnSe(Te) and ZnSe(Te, O) scintillators / V. Ryzhikov, N. Starzhynskiy, K. Katrunov [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, №1. – P. 135 – 138.

131. Ryzhikov V.D. Effect of isovalent dopands upon spectral-kinetic characteristics of ZnSe crystals / V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy, L.P. Gal'chinetskiy [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 1. – P. 139 – 142.

132. Ryzhikov V. Luminescence of ZnSe based scintillation crystals under selection excitation / V. Ryzhikov, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 4. – P. 631 – 635.

133. Ryzhikov V. Studies of photoactive states of isovalently doped ZnSe crystals by the method of scanning photodielectric spectroscopy / V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, O. Chugai [et al] // Functional materials. – 2004. – V. 11, № 3. – P. 563 – 566.

134. Ryzhikov V. Effects of annealing in zinc-vapor upon the electron spectrum formation of ZnSe(Te)-based scintillators / V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, K. Katrunov [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 1. – P. 143 – 145.

135. Ryzhikov V. Radiation-induced changes in dielectric and photoelectric properties of $A^{II}B^{VI}$ crystals / V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, O. Chugai [et al] // Functional Materials. – 2004. – V. 11, № 3. – P. 567 – 570.

136. Yoshino K. Optical characterization of native defects in ZnSe substrate / K. Yoshino, H. Mikami, K. Imai [et al] // Phys. B. – 2001. – V. 302 – 303. – P. 299 – 306.

137. Poortmans S. Thin film solar cells: fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC, 2006. – 471 p.

138. Морозова Н.К. Селенид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков [и др.]. – М.: Наука, 1992. – 96 с.

139. Kandiarov B. Photovoltaic effect in CdS-CdSe heterojunctions / B. Kandiarov, R. Andreitchin // Phys. Stat. Sol. – 1965. – V. 8, № 3. – P. 897 – 901.

140. Опанасюк А.С. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок сполук A_2B_6 та гетеропереходів на їх основі: дис. докт. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / Опанасюк Анатолій Сергійович. – Суми, 2011. – 378 с.

141. Kasap S. The Springer handbook of electronic and photonic materials / S. Kasap, P. Capper. – Berlin: Springer, 2007. – 1406 p.

142. Кот М.В. Полупроводниковые соединения и их твердые

растворы / М.В. Кот, А.В. Симашкевич, П.А. Гашин [и др.]. – Кишинев: РИО АН МССР, 1970. – 89 с.

143. Andronik I.K. II-VI heterojunctions: Application and properties / I.K. Andronik, P.A. Gasin, I.V. Dementiev [et al] // Proc. Intern. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions Layer Struct. – 1971. – V. 2 – P. 201 – 221.

144. Gutierrez W.A. ZnSe-based heterojunctions / W.A. Gutierrez, H.L. Wilson // Proc. IEEE. – 1965. – V. 53, № 7. – P. 749.

145. Сухарев Ю.Г. В кн: Материалы Всесоюзного совещания по физическим явлениям и р-п переходам в полупроводниках / Ю.Г. Сухарев. – Одесса, 1970. – С. 61 – 62.

146. Fujinaka M. II-VI-heterojunctions / M. Fujinaka // Trans. Instr. Electron. Comm. Eng. Japan. – 1971. – V. 54, № 1. – P. 26 – 35.

147. Кот М.В. Исследование механизма токопрохождения в гетеропереходах ZnTe-CdSe и ZnTe-ZnSe / М.В. Кот, Л.М. Панасюк, А.В. Симашкевич [и др.] // ФТП. – 1965. – Т. 7, № 4. – С. 1244 – 1245.

148. Ali L.S. Computer simulation of the effect of band gap grading of the CIGS absorber layer on the performance of CdTe/CIGS thin film solar cell / L.S. Ali, A.K. Abdullah // Al-Rafidain Engineering. – 2012. – V. 20, № 3. – P. 44 – 55.

149. Olopade M.A. Investigation of some materials as buffer layer in copper zinc tin sulphide ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) solar cells by SCAPS-1D / M.A. Olopade, O.O. Oyebola, B.S. Adeleke // Pelagia Research Library: Advances in Applied Science Research. – 2012. – V. 3, № 6. – P. 3396 – 3400.

150. Morales-Acevedo A. Analytical model for the photocurrent of solar cells based on graded band-gap CdZnTe thin films / A. Morales-Acevedo // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2011. – V. 95. – P. 2837 – 2841.

151. Pogrebniak A.D. Simulation study of effects, operating temperature and layer thickness on thin film CIGS solar cell performance / A.D. Pogrebniak, A.K.M. Muhammed // J. Nano Electron. Phys. – 2011. – V. 3, № 4. – P. 51 – 58.

152. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride / R. Grill,

A. Zappettini // *Progr. Cryst. Growth Charact. Mater.* – 2004. – V. 48/49. – P. 209 – 244.

153. Gad S.A. Structural, optical, magnetic and electrical properties of dilute magnetic semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / S.A. Gad, M. Boshta, A.M. Moustafa [et al] // *Sol. State Sci.* – 2011. – V. 13. – P. 23 – 29.

154. Burgelman M. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells / M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 361 – 362. – P. 527 – 532.

155. Burgelman M. Modeling thin-film PV devices / M. Burgelman, J. Verschraegen, S. Degrave [et al] // *Progr. Photovoltaics Res. Appl.* – 2003. – V. 11. – P. 1 – 11.

156. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва: Наука, 1976. – 326 с.

157. 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.

158. Warren B.E. X-ray diffraction / B.E. Warren. – New York, USA: Dover, 1990. – 253 p.

159. Bowen D.K. X-ray metrology in semiconductor manufacturing / D.K. Bowen, K. Brian Tanner. – London, United Kingdom: Taylor & Francis Group, 2006. – 270 p.

160. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков.; пер. с англ. Ж.И. Алферова, В.С. Вавилова. – Москва: Мир, 1973. – 456 с.

161. Гнатенко Ю.П. Фотолюминесценция и многофотонное комбинационное рассеивание света в кристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, легированных Ni и Co / Ю.П. Гнатенко, О.А. Шигильчев, Е. Рутковский [и др.] // *ФТТ.* – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 616 – 621.

162. Roshko V.Ya. Theoretical analysis of optical losses in CdS/CdTe solar cells / V.Ya. Roshko, L.A. Kosyachenko, L.V. Grushko // *Acta Phys. Pol. A.* – 2011. – V. 120, № 5. – P. 954 – 956.

163. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учебное пособие / Л.П. Павлов. – Москва: Высшая школа, 1987. – 239 с.

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

165. 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 [et al] // *J. Nano. Electron. Phys.* – 2009. V. 1, №4. – P. 119 – 126.

166. Погребняк А.Д. Морфология поверхности наноструктурированных полупроводниковых пленок ZnO и ZnSe / А.Д. Погребняк, А.К.М. Мухаммед, М.Н. Иващенко [и др.] // *Материалы 22-й Международной конференции «КрыМиКо-2012».* – Севастополь, 10-14 сентября 2012 г. – С. 611 – 612.

167. Gnatenko Yu.P. Photoluminescence of high optical quality CdSe thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, M.M. Ivashchenko [et al] // *J. Luminescence.* – 2014. – V. 146. – P. 174 – 177.

168. Ivashchenko M.M. Structural and optical characteristics of CdSe and Znse films on non-oriented substrates / M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, N.M. Opanasyuk [et al] // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* – 2011. – V. 14, № 2. – P. 157 – 163.

169. Иващенко М.М. Структурні та субструктурні характеристики тонких плівок селеніду кадмію / М.М. Иващенко, А.С. Опанасюк, С.М. Данильченко [та ін.] // *ФХТТ.* – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 349 – 355.

170. Ivashchenko M.M. Structure and substructure of zinc selenide films / M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, S.M. Danilchenko // *Functional Materials.*

– 2011. – V. 18, № 1. – P. 18 – 23.

171. Іващенко М.М. Структурні та субструктурні характеристики тонких плівок селеніду кадмію / М.М. Іващенко, А.С. Опанасюк, С.М. Данильченко // Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наноструктур (МКФТТПН-XII). – Івано-Франківськ, 18-23 травня, 2009 р. – С. 245.

172. Ivashchenko M.M. Structural characteristics of CdSe films deposited a CSVS method / M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, O.A. Shevchenko // Матеріали Науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій. – Суми, 21-24 квітня, 2009 р. – С. 99.

173. Іващенко М.М. Структурні особливості напівпровідникових плівок селеніду кадмію / М.М. Іващенко, А.С. Опанасюк // Матеріали Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2009. – Львів, 20-22 травня, 2009 р. – С. А10.

174. Дрозденко Д.О. Структурні та оптичні властивості плівок селеніду кадмію / Д.О. Дрозденко, М.М. Іващенко, В.В. Косяк [та ін.] // Матеріали Науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій. – Суми, 19-23 квітня, 2010 р. – С. 115 – 116.

175. Іващенко М.М. Субструктурні характеристики плівок селеніду кадмію / М.М. Іващенко // Матеріали Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2010. – Львів, 17-21 травня, 2010 р. – С. А23.

176. Іващенко М.М. Структурні та оптичні властивості напівпровідникових плівок CdSe та ZnSe / М.М. Іващенко, А.С. Опанасюк, С.М. Данильченко [та ін.] // Матеріали 4ї Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології «СЕМСТ-4». – Одеса, 28 червня – 2 липня, 2010 р. – С. 205.

177. Іващенко М.М. Структура та субструктура сполук CdSe та ZnSe / М.М. Іващенко, А.С. Опанасюк, С.М. Данильченко // Матеріали III Міжнародної конференції «Кристалічні матеріали – 2010». – Харків, 31 травня – 3 червня, 2010 р. – С.

178. Іващенко М.М. Структурні та оптичні характеристики плівок селенідів кадмію та цинку на не орієнтуючих підкладках / М.М. Іващенко, А.С. Опанасюк, С.М. Данильченко // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2010». – Київ, 5-7 жовтня, 2010 р. – С. 42.

179. Покалюк Ю.І. Субструктурні особливості плівок селеніду цинку, отриманих на не орієнтуючі підкладки / Ю.І. Покалюк, М.М. Іващенко, С.М. Данильченко [та ін.] // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2011). – Суми, 18-22 квітня, 2011 р. – С. 36.

180. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij [et al] // J. Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – P. 1726 – 1730.

181. Powder Diffraction Data File, the Joint Committee of Powder Diffraction Standards, International Centre of Diffraction Data, Card No. 8 – 459, p. 143 (1984).

182. Selected Powder Diffraction Data for Education and Training (Search Manual and Data Cards), USA (1988).

183. Opanasyuk A.S. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak [et al] // Cryst. Reports. – 2012. V. 57, № 7. – P. 927 – 933.

184. Opanasyuk A.S. Properties of the window layers for CZTSe and CZTS based solar cells / A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, M.M. Ivashchenko [et al] // J. Nano. Electron. Phys. – 2012. – V. 4, № 1. – P. 01024-1 – 01024-3.

185. Berestok T.O. Optical investigation of zinc selenide films / T.O. Berestok, M.M. Ivashchenko, N.M. Oranasyuk // Матеріали Науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій. – Суми, 21-24 квітня, 2009 р. – С. 92.

186. Іващенко М.М. Визначення ширини забороненої зони плівок селеніду цинку для віконних шарів сонячних перетворювачів / М.М. Іващенко, А.О. Зерніченко, А.С. Опанасюк // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2012). – Суми, 16-21 квітня, 2012 р. – С. 58.

187. Берченко Н.Н. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. – Москва: Воениздат, 1982. – 145 с.

188. Tenne R. Photoluminescence of CdSe: Evidence of selective etching of donor states / R. Tenne, H. Mariette, C. Levy-Clement [et al] // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 36. – P. 1204 -1209.

189. Henry C.H. Optical studies of shallow acceptors in CdS and CdSe / C.H. Henry, K. Nassau, J.W. Shiever // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 4. –P. 2453-2456.

190. Soundararajan R. Study of defect levels in CdTe using thermoelectric effect spectroscopy / R. Soundrarajan, K.G. Lynn, S. Awadallah [et al] // J. Electron. Mater. – 2006. – V. 35, № 6. – P. 1333 - 1340.

191. Hus S.M. Electrical, photo-electrical, optical and structural properties of CdSe thin films deposited by thermal and e-beam techniques / S.M. Hus, M. Parlak // J. Phys. D. – 2008. – V. 41, № 3. – P. 035405 - 035409.

192. Berlincourt D. Electroelastic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium / D. Berlincourt, H. Jaffe, L.R. Shiozawa // Phys. Rev. – 1963. – V. 129. – P. 1009-1015.

193. Cheong H. Raman investigation on ZnS, ZnSe, ZnTe thin films obtained by CSVS technique / H. Cheong, D. Nam, M.M. Ivashchenko [et al] //

Proc. NAP. – 2012. – V. 1, № 3. – P. 03TF21-1 – 03TF21-3.

194. Klymov O.V. Raman investigation and electro-physical properties of II-VI wide-band gap films / O.V. Klymov, D.I. Kurbatov, M.M. Ivashchenko [et al] // The 7th International Conference on Advanced Materials ROCAM-2012. – Brasov, Romania, 28-31 August, 2012. – P. 103.

195. Opanasyuk A.S. Raman spectroscopy investigations on zinc selenide thin films / A.S. Opanasyuk, P.V. Koval, M.M. Ivashchenko [et al] // Матеріали 5ї Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-5). – Одеса, 4-8 червня, 2012 р. – С. 253.

196. Романов Э.А. Нанокристаллические пленки сульфида и селенида цинка для тонкопленочных электролюминесцентных источников: дисс. канд. физ. – мат. наук: 01.04.01; 01.04.07 / Романов Эдуард Аркадьевич. – Ижевск, Удмуртский государственный университет, 2011. – 151 с.

197. Oztas M. Effect of Zn:Se ratio on the properties of sprayed ZnSe thin films / M. Oztas, M. Bedir, O.F. Bakkalpoglu [et al] // Acta Phys. Pol. A.– 2005. – V. 107, № 3. – P. 525 – 534.

198. Jamil N.Y. Design and fabrication heterojunction solarcell of Si-CdS-ZnO thin film / N.Y. Jamil, S.N. Abdulla, M.M. Ivashchenko // Proc. NAP. – 2012. – V.1, № 4. – P. 04NMEEEE09-1 – 04NMEEEE09-3.

199. 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 Bulletin SWorld. – 2013. – J. 21314 – P. 12 – 18.