

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Курбатов Денис Ігорович

УДК 538.975:[537.311.322+535.243]

**СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЛІВОК ZnS ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ *n*-ZnS/*p*-CdTe**

01.04.07 – фізика твердого тіла

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Опанасюк Анатолій Сергійович,

кандидат фізико-математичних

наук, доцент

Суми – 2010

ЗМІСТ

	стор.
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК СУЛЬФІДУ ЦИНКУ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	13
1.1. Фізичні властивості та застосування сульфідів цинку.....	13
1.2. Структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок ZnS.....	15
1.2.1. Методи отримання плівок.....	15
1.2.2. Структурні та субструктурні властивості конденсатів.....	17
1.2.3. Стехіометрія та елементний склад плівок.....	20
1.2.3.1. Розчинність кисню у сульфіді цинку	22
1.2.4. Оптичні та електрофізичні характеристики плівок.....	23
1.3. Точкові дефекти у сульфіді цинку.....	26
1.3.1. Типи точкових дефектів у матеріалі.....	26
1.3.2. Енергії залягання власних точкових дефектів у забороненій зоні сполуки.....	27
1.3.3. Розрахунок спектру точкових дефектів у монокристалах ZnS...30	
1.4. Властивості гетеропереходів з шаром ZnS	32
Висновки до розділу 1.....	35
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	36
2.1. Обладнання та методика одержання плівок ZnS.....	37
2.2. Дослідження морфології поверхні зразків.....	41
2.3. Дослідження стехіометрії та елементного складу плівок.....	42

2.4. Методика структурних та субструктурних досліджень.....	45
2.5. Електрофізичні дослідження зразків	48
2.5.1. Визначення параметрів локалізованих станів у плівках за аналізом вольт-амперних характеристик струмів обмежених просторовим зарядом.....	50
2.6. Вивчення оптичних властивостей плівок.....	53
2.7. Розрахунок ансамблю точкових дефектів в халькогеніді.....	55
2.8. Методика дослідження електричних характеристик ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$	56
Висновки до розділу 2.....	58

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnS

ОТРИМАНИХ КОНДЕНСАЦІЄЮ У КВАЗІЗАМКНеноМУ

ОБ'ЄМІ.....	59
3.1. Морфологія та шорсткість поверхні плівок.....	59
3.2. Структурні та субструктурні властивості шарів ZnS.....	64
3.3. Дослідження стехіометрії та елементного складу плівок.....	75
3.3.1. Дослідження концентрації кисню у шарах ZnS.....	84
3.4. Оптичні властивості плівок.....	86
Висновки до розділу 3.....	92

РОЗДІЛ 4

ВИЗНАЧЕННЯ СПЕКТРУ ЛОКАЛІЗОВАНИХ СТАНІВ ТА

РОЗРАХУНОК АНСАМБЛЮ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ В ПЛІВКАХ

СУЛЬФІДУ ЦИНКУ	93
4.1. Електрофізичні властивості плівок.....	93
4.2. Дослідження низькотемпературної фотолюмінесценції.....	98
4.3. Вивчення процесів дефектоутворення у сульфіді цинку в рамках квазіхімічного формалізму.....	102

4.3.1. Розрахунок ансамблю точкових дефектів у монокристалах матеріалу.....	102
4.3.2. Розрахунок ансамблю точкових дефектів у плівках ZnS для випадків повної рівноваги та гартування	106
Висновки до розділу 4.....	111
РОЗДІЛ 5	
СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ	
ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$.....	
5.1. Морфологія поверхні гетеропереходів.....	113
5.2. Структурні та субструктурні властивості шарів гетеросистеми.....	115
5.3. Електрофізичні характеристики гетеропереходів.....	123
5.4. Побудова зонної діаграми гетеропереходу $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$	127
Висновки до розділу 5.....	131
ВИСНОВКИ.....	132
ПРИМІТКИ.....	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	136

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВАХ – вольт-амперна характеристика;	I_i – інтенсивність піків;
ГП – гетероперехід;	P_i – полюсна густина;
ДП – дефекти пакування;	C_i – концентрація i -го елемента;
ЗЗ – заборонена зона;	γ – відхилення від стехіометрії;
КЗО – квазізамкнений об'єм;	D_g – середній розмір зерен;
ККД – коефіцієнт корисної дії;	M – збільшення
ЛС – локалізовані стани;	S – середня лінія розрахунку шорсткості;
ОКР – області когерентного розсіювання;	R_a – середнє арифметичне відхилення профілю поверхні;
СЕ – сонячний елемент;	N_t – густина пасток;
СОПЗ – струми обмежені просторовим зарядом;	E_t – глибина залягання пасток;
ТД – точкові дефекти;	$U_{ПЗП}$ – напруга заповнення пасток;
RBS – резерфордівське зворотне розсіювання;	σ_t – напівширина гаусівського розподілу;
E_g – ширина забороненої зони;	λ – довжина хвилі випромінювання;
l – товщина плівки;	T – коефіцієнт оптичного пропускання;
$T_{пл}$ – температура плавлення;	R – коефіцієнт оптичного відбиття;
T_S – температура підкладки;	$\alpha h\nu$ – оптичне поглинання;
T_e – температура випаровувача;	D – оптична густина;
α_0 – температурний коефіцієнт лінійного розширення;	n – показник заломлення;
Q – теплота сублімації;	k – коефіцієнт екстинкції;
n_0 – концентрація Zn у вузлах;	ε_0 – діелектрична проникність;
μ – молярна маса;	ρ_R – питомий опір;
A_i – атомна вага;	σ – провідність плівок;
a, c – періоди кристалічної ґратки;	j – густина струму;
L – розмір ОКР;	U – зовнішня напруга;
ρ – густина дислокацій;	E_a – енергія активації провідності;
ε – рівень мікродеформацій;	N_c, N_v – густина станів;
α – концентрація ДП;	n_0 – концентрація електронів;
σ_G – рівень макронапружень;	μ_n, μ_p – рухливість носіїв;
B – загальне уширення піку;	m_n, m_p – ефективні маси;
β – фізичне уширення піку;	I_s – струм насичення;
b – інструментальне уширення піку;	A – коефіцієнт ідеальності ГП;
d – міжплощинна відстань;	U_{k0} – висота потенційного бар'єру;
	ϕ – робота виходу електрона.

ВСТУП

Актуальність теми. Останніми роками у зв'язку з необхідністю пошуку нових матеріалів для сонячної енергетики, опто- та акустоелектроніки суттєво виріс інтерес фахівців до традиційного люмінесцентного матеріалу – сульфїду цинку. На основі цієї сполуки вже давно створені й успішно працюють світлоемісійні діоди (LED), фотодетектори, сенсори, електрооптичні модулятори, оптичні покриття тощо. Сульфід цинку, легований міддю, з успіхом використовується як порошковий люмінофор з квантовим виходом близько 100% [1, 2].

Підвищену увагу дослідників привертають і плівки сульфїду цинку. Це обумовлено широким спектром їх застосування, а саме: як антивідбивні покриття сонячних елементів (SE) на основі кремнію; базові шари тонкоплівкових електролюмінесцентних пристроїв (світлових панелей, табло, мнемонічних схем, твердотільних екранів тощо); нетоксичні шари оптичного вікна для плівкових фотоелементів на базі сполук CuInSe_2 (CIS), $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) та CdTe . [3, 4].

Для вдосконалення існуючих і створення нових напівпровідникових приладів на основі ZnS необхідні монокристали і плівки з керованими структурними, оптичними та електричними властивостями, контрольованим ансамблем точкових дефектів. Однак виготовлення таких зразків суттєво ускладнюється через тенденцію сполук A_2B_6 до однобічного відхилення від стехіометрії, співіснування двох поліморфних модифікацій матеріалу (сфалерит та вюрцит), відносно високий рівень макро- та мікродеформацій, утворення різного роду структурних дефектів, а також відносно високу температуру плавлення матеріалу порівняно з температурою сублімації. Саме тому, дослідження, спрямовані на подолання вищезазначених труднощів при вирощуванні плівок ZnS , мають велике наукове та прикладне значення.

Для отримання шарів сполук A_2B_6 у наш час широко використовуються методи вакуумного осадження, особливу увагу серед яких привертає метод

конденсації у квазізамкненому об'ємі (КЗО). Завдяки конструктивним особливостям цього методу у результаті можуть бути отримані плівки, що мають оптимальну для приладового використання кристалічну і енергетичну структуру [5]. Незважаючи на очевидні переваги, для отримання шарів сульфїду цинку метод КЗО використовувався лише епізодично.

Таким чином, проблеми, пов'язані з розробленням фізико-технологічних основ керування фізичними властивостями вакуумних конденсатів ZnS, оптимізацією їх структурних, оптичних та електрофізичних характеристик, вивченням ансамблю ТД матеріалу, є актуальними для сучасної фізики твердого тіла.

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

Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні загальних закономірностей впливу на оптичні, електрофізичні властивості та ансамбль ТД плівок ZnS, отриманих методом КЗО, їх елементного складу і структурно-фазового стану; виготовленні та дослідженні гетеропереходів (ГП) $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ на основі структурно-досконалих шарів сульфїду цинку.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі наукові **задачі**:

- провести комплексне дослідження морфології поверхні, механізмів росту, фазового та елементного складу, структурних і субструктурних характеристик полікристалічних плівок ZnS залежно від фізико-технологічних умов їх нанесення у КЗО;
- виявити вплив структурно-фазового стану плівок сполуки на її

структурночутливі характеристики, у процесі вивчення електрофізичних та оптичних властивостей плівок;

– визначити вміст кисню у свіжеотриманих та відпалених плівках ZnS як одного із основних чинників, що суттєво змінює зонну структуру сполуки і тим самим здійснює суттєвий вплив на електрофізичні, люмінесцентні та оптичні властивості матеріалу;

– провести дослідження еволюції ансамблю ТД у плівках ZnS при зміні умов їх отримання та визначити параметри (глибину залягання та концентрацію) локалізованих станів (ЛС) цих дефектів різними методами, далі з використанням квазіхімічного формалізму та отриманих даних про енергетичні характеристики ТД провести розрахунок процесів дефектоутворення у монокристалах, а в подальшому і у плівках ZnS залежно від зовнішніх впливів (тиску компонентів сполуки, температури відпалу) на них;

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

– отримати ГП n -ZnS/ p -CdTe, які є альтернативними переходам p -CdTe/ n -CdS, для створення тонкоплівкових СЕ;

– провести комплексне дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних характеристик плівок ZnS та CdTe у цих гетеросистемах;

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

Об'єкт дослідження – процеси структуро- та фазоутворення у плівках ZnS, одержаних методом КЗО на неорієнтуючих підкладках та підшарах CdTe, та їх вплив на оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад вакуумних конденсатів, ансамбль ТД матеріалу.

Предмет досліджень – структурні, оптичні, люмінесцентні, електрофізичні властивості, елементний склад та ансамбль точкових дефектів вакуумних конденсатів ZnS і гетеропереходів $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$.

Відповідно до поставлених задач використовувалися такі **методи отримання та дослідження** зразків: конденсація плівок у КЗО, оптична (МІМ-7, KEYENCE VK-9700) та скануюча електронна (РЕММА-102) мікроскопія, у т.ч. фрактографія, рентгеноструктурний аналіз (ДРОН-4-07), резерфордівське зворотне розсіювання (RBS), спектрофотометрія (ЛОМО «СФ-46»), низькотемпературні (4,7 К; 77 К) фотолюмінесцентні дослідження, вимірювання темнових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та температурних залежностей провідності, розрахунок ансамблю точкових дефектів з використанням квазіхімічного формалізму.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Уперше проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних (розмір зерна, текстура, фазовий склад) та субструктурних (рівень мікронапружень, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), концентрація дефектів пакування (ДП) та густина дислокацій в об'ємі зерен) особливостей плівок ZnS залежно від фізико-технологічних умов їх осадження. Встановлено фізико-технологічні умови отримання високотекстурованих, однофазних конденсатів сполуки з низьким рівнем мікрореформацій, малою концентрацією ДП та дислокацій в об'ємі стовпчастих зерен, придатних для приладового використання.

2. Досліджені оптичні, електрофізичні характеристики плівок ZnS, нанесених методом КЗО, їх ансамбль ТД залежно від умов їх осадження. З використанням методів аналізу ВАХ струмів, обмежених просторовим зарядом (СОПЗ), $\sigma(T)$ -залежностей та люмінесцентних досліджень, визначені енергії залягання ЛС у забороненій зоні (ЗЗ) полікристалічного матеріалу. З використанням літературних даних проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним ТД, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам. Запропонована модель залягання рівнів власних ТД у нелегованому ZnS.

3. Уперше методом RBS встановлено практичну відсутність кисню як у свіженанесених ($T_S = 490 - 800$ K), так і у відпалених ($T_{ann} = 475$ K, $t = 10$ хв.) в атмосферному повітрі плівок ZnS при нормальному тиску і вологості – 25 %.

4. Уперше з використанням квазіхімічного формалізму проведено дослідження процесів дефектоутворення у плівках ZnS для випадків повної рівноваги та гартування дефектів залежно від фізико-технологічних умов їх вирощування. Визначені технологічні режими осадження свіжесконденсованих та загартованих плівок ZnS (T_e , T_S) із прогнозованою концентрацією носіїв заряду та провідністю.

5. При різних фізико-технологічних умовах осадження напівпровідникових шарів отримані гетеросистеми n -ZnS/ p -CdTe. Вивчено вплив підшару CdTe на структурні та субструктурні характеристики плівок сульфиду цинку. Показано, що при зростанні температури конденсації ZnS на підшар CdTe до $T_S \geq 773$ K на міжфазній межі утворюється прошарок твердих розчинів $Cd_xZn_{1-x}Te$ зі структурою сфалериту, склад яких визначається температурою конденсації. Визначені структурні та субструктурні характеристики цього прошарку.

6. Уперше досліджені механізми струмоперенесення в ГП n -ZnS/ p -CdTe за наявності прошарку твердих розчинів та без нього; визначені основні параметри, що характеризують ці механізми, та побудована енергетична зонна діаграма гетеросистем для двох випадків: з межею поділу близькою до ідеальної, та з урахуванням приповерхневих станів.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані у роботі результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Фундаментальне значення полягає у наступному: одержана інформація про кристалічну будову, елементний склад, морфологію поверхні плівок ZnS, їх оптичні, електрофізичні характеристики, спектр ЛС та точкових дефектів залежно від фізико-технологічних умов осадження сприяє подальшому розвитку основ матеріалознавства бінарних сполук A_2B_6 і

може бути використана для пояснення і прогнозування властивостей плівок халькогенідів та ГП на їх основі. Прикладне значення полягає у визначенні умов отримання шарів ZnS та ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ з оптимальними з точки зору приладового використання властивостями.

Особистий внесок дисертанта. Автор особисто здійснював пошук та аналіз літературних джерел, що стосуються теми дисертаційного дослідження, одержував полікристалічні плівки сульфиду цинку для проведення структурних, оптичних, електрофізичних досліджень та для визначення їх елементного складу, створював ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$, проводив вимірювання ВАХ СОПЗ та температурних залежностей провідності, вивчав оптичні властивості одношарових структур, а також здійснював обробку отриманих у дисертаційній роботі результатів. Постановка мети і задачі дослідження, вибір експериментальних і теоретичних методик, обговорення та узагальнення отриманих результатів проводилися разом із науковим керівником, докторантом кафедри прикладної фізики СумДУ, доцентом Опанасюком А.С. Дослідження структурних характеристик плівок методом рентгенівського аналізу проводилися за допомогою та консультаціями с.н.с. ІПФ НАН України (м. Суми) Данильченка С.М. Отримання спектрів резерфордівського зворотного розсіювання та їх первинна обробка проводилися за допомогою н.с. ІПФ НАН України Дуванова С.М. та м.н.с. цієї ж установи Крамченкова А.Б. Люмінесцентні дослідження виконувалися разом із співробітником ІФ НАН України (м. Київ) професором Мельником В.І. Розрахунок ансамблю точкових дефектів з використанням квазіхімічного формалізму проводився спільно з к.ф.-м.н. Косяком В.В. Особисто автором підготовлені статті [182, 183, 199, 206] та тези доповіді [209]. Статті [155, 190, 192-194, 196, 197] і тези [201] написано у співавторстві.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлялися і доповідалися на таких конференціях та семінарах: XI Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, МКФТТПН-XI (Івано-Франківськ, 2007 р.); Міжнародній

конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2007 (Львів, 2007 р.); Науково-технічних конференціях викладачів, співробітників, аспірантів і студентів СумДУ (Суми, 2006-2010 рр.); Конференції молодих вчених і аспірантів “ІЕФ-2007” (Ужгород, 2007 р.); Українських наукових конференціях з фізики напівпровідників УНКФН-4,5 (Одеса, 2007 р.; Запоріжжя, 2009 р.); International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies” (Рига, Латвія, 2008); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2008” (Київ, 2008 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» СЕМСТ-3 (Одеса, 2008 р.); 4-rd National Conference on Applied Physics (Галаті, Румунія, 2008); 6-th International Conference on Inorganic Materials (Дрезден, Німеччина, 2008); 39-й Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами ФВЗЧК-2009 (Москва, Російська Федерація, 2009); 25-th International Conference on Defects in Semiconductors (Санкт-Петербург, Російська Федерація, 2009).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані у 31 публікації. Серед них 12 статей у виданнях, що входять до переліку ВАК України.

Структура і зміст роботи. Робота складається зі вступу, п’яти розділів, загальних висновків та переліку літературних посилань. Дисертація викладена на 156 сторінках, містить 43 рисунки і 24 таблиці. Список використаних джерел складається з 213 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК СУЛЬФІДУ ЦИНКУ ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Фізичні властивості та застосування сульфїду цинку

Сульфїд цинку вїдноситься до класу бїнарних напївпровїдникїв групи A_2B_6 . Існують двї полїморфнї модифїкацїї ZnS: низькотемпературна кубїчна (β -ZnS) та високотемпературна гексагональна (α -ZnS). Вїдповїднї природнї мїнерали називають сфалеритом (ZB) і вюрцитом (WZ) [2]. Крім двох основних кристалїчних модифїкацїй сульфїд цинку має ряд полїтипних форм, якї вїдрїзняються перїодом повтворюваностї вздовж осї [100] WZ або [111] ZB. У наш час вїдомо близько 150 полїтипів ZnS [6], з яких вивчено всього 35. При цьому, якщо сфалерит, як низькотемпературна фаза, є стабїльним нижче 1073 K, а вюрцит - у високотемпературнїй областї (1345-2093 K), то область вїдносної стїйкостї полїтипів знаходиться у промїжних температурах.

У системї Zn-S можливе утворення єдиної сполуки – сульфїду цинку. Стехіометричний склад сульфїду цинку вїдповїдає 67,06 мол.% Zn та 32,94 мол.% S (0,500418 ат. % Zn та 0,499582 ат. % S) [2]. Вважається, що основними причинами вїдхилення цїєї сполуки вїд стехїометрїї є присутнїсть власних точкових дефектїв (ТД) та стороннїх домїшок. На сьогоднїшнїй день фазова дїаграма ZnS не побудована, лише вїдомо, що область існування сполуки несиметрична, і в інтервалї температур вїд кїмнатної до температури плавлення вона лежить з боку цинку [7]. У зв'язку з такими особливостями нелегований сульфїд цинку має електронну провїднїсть незалежно вїд технологїчних умов отримання. Одержання матерїалу *p*-типу можливе лише шляхом його легуванням акцепторними домїшками (Li, Ag, Cu, N, Tm) [8-11]. Завдяки цьому, авторами [12-14] шляхом термїчної дифузїї мїдї та сїбла у кристали з електронною провїднїстю, вперше були створенї *p-n*-переходи на основї ZnS.

При підвищених температурах сульфід цинку сублімує з дисоціацією $2ZnS_{ms} \Leftrightarrow 2Zn_s + S_{2s}$. При цьому тиск пари суміші компонентів сполуки вище 1850 К перевищує 1 атм, а при 2133 К досягає 10 атм, в результаті тиском пари ZnS можна знехтувати.

Електрофізичні та оптичні властивості матеріалу визначаються параметрами та конфігурацією його енергетичних зон. ZnS є прямозонним напівпровідником у якого абсолютні екстремуми зон провідності та валентної зони співпадають у \vec{k} - просторі (\vec{k} - хвильовий вектор електрону) і знаходяться у точці Γ – центрі зони Брілюєна [15]. Він є одним з найбільш широкозонних матеріалів з усіх відомих напівпровідників, ширина ЗЗ ZnS при кімнатній температурі становить $E_g=3,68$ еВ для сфалериту та $E_g=3,91$ еВ для вюрциту [16]. Внаслідок великої ширини ЗЗ монокристали матеріалу з власною провідністю мають дуже високий питомий опір $\rho = (10^{11}-10^{15})$ Ом·м [1, 2]. Сульфід цинку прозорий у оптичному діапазоні довжин хвиль і крім цього добре пропускає інфрачервоне випромінювання.

Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, які детально розглянуті у роботах [1, 2, 16-19], ZnS знайшов широке застосування у низці високоефективних приладів мікро-, опто- та акустoeлектроніки. На його основі створені і успішно працюють світлоемісійні діоди, фотодетектори, сенсори, електрооптичні модулятори, оптичні покриття, тощо. Сульфід цинку легований міддю широко використовується як порошок люмінофор з квантовим виходом $\sim 100\%$. Це стало можливим через велику глибину рівнів центрів люмінесценції у матеріалі та пов'язану з цим малу ймовірність втрат енергії на збудження фононів [19].

Підвищену увагу дослідників останнім часом привертають плівки сульфїду цинку. Це обумовлено перспективністю їх застосування, у різних областях приладобудування, вони використовуються як базові шари тонкопліткових електролюмінісцентних пристроїв [20, 21]; як антивідбиваючі покриття для СЕ [22-24]; як нетоксичні шари оптичного вікна для пліткових ГП на основі сполук $CuInSe_2$ (CIS), $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) та CdTe [25, 26]; як поглинаючий шар детекторів α -частинок [27]. Розроблена ще в середині

1980-х років тонкоплівкова технологія виготовлення електролюмінісцентних пристроїв є актуальною і в наш час, адже вони мають ряд суттєвих переваг над звичайними рідинно-кристалічними дисплеями. Головною з них є стабільна робота в жорстких кліматичних та експлуатаційних умовах [28, 29]. В якості базового шару таких пристроїв використовують плівки ZnS леговані домішками Cu, Mn, Al, Er, Tb [30, 31-33] та ін.

Особливо слід відмітити перспективність використання плівок ZnS у сонячній енергетиці, що обумовлено їх унікальними оптичними характеристиками. Так, коефіцієнт відбиття R плівок сульфїду цинку в діапазоні довжин хвиль 400-700 нм становить $< 1\%$, що робить їх незамінними при використанні як одно- та двошарових (разом з MgF_2) [34] антивідбиваючих покриттів для СЕ на основі шарів кремнію. Зменшуючи оптичні втрати на відбивання, такі покриття збільшують ККД фотоелементів приблизно на 1-2% [23, 35], що є досить вагомим результатом.

Крім цього, завдяки високій прозорості у діапазоні $\lambda = (370-1000)$ нм, плівки ZnS набули широкого використання як альтернативного до CdS шару оптичного вікна у СЕ на основі халькопїритних сполук CIS, CIGS та CdTe [25, 36]. Незважаючи на те, що фотоперетворювачі на базі гетеросистем ZnO/CdS/CIGS, поки що мають більш високу ефективність ($\eta = 19,9\%$) [37], світові виробники, в останній час, усе більше надають перевагу саме СЕ на основі плівок сульфїду цинку. Це пов'язано з тим, що ZnS не має 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 в наш час становить 18,6% [38].

1.2. Структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок ZnS

1.2.1. Методи отримання плівок ZnS

Конгруентність плавлення, значна пружність пари продуктів дисоціації при високих температурах, а також порівняно велика розчинність сульфїду цинку у перегрітих водних розчинах дозволяють використовувати для

нанесення плівок ZnS широкий спектр методів, а саме: хімічне осадження з рідкої [39-42] та газової фази [43, 44], високочастотне катодне розпилення [45, 46], піроліз [47-49], імпульсне лазерне [50-52] та електронно-променеве випаровування [53,54], металоорганічне осадження з газової фази (MOCVD) [55-59], фотохімічне осадження [60-62], термічне випаровування сполуки у вакуумі [63-65], метод гарячої стінки [66, 67], вакуумну сублімацію у КЗО [68-71] та ін. Внаслідок технологічних особливостей вказаних методів кожен з них має як певні переваги так і недоліки. Так, шари ZnS, нанесені найбільш розповсюдженим методом - хімічним осадженням з рідкої фази (CBD), мають в своєму складі багато кисню у вигляді сполук $Zn(OH)_2$ та ZnO [72]. Одночасно, методи випаровування речовини у вакуумі дозволяють отримувати більш структурно якісні та хімічно чисті конденсати.

В залежності від практичної необхідності у різних роботах були отримані як полікристалічні [39-49, 53-65, 68, 69], так і епітаксіальні плівки ZnS [51, 52, 66, 67, 73-77]. Епітаксіальні шари сульфїду цинку звичайно наносять методами імпульсного лазерного випаровування, металоорганічної епітаксії з газової фази, термічного випаровування та гарячої стінки в термодинамічно-рівноважних умовах на орієнтуючі підкладки з GaAs [51, 66, 67, 75], Si [52, 78, 79], GaP [75], Al_2O_3 [52], NaCl [73, 74] та CdS [76]. Через відносно велику вартість монокристалічних підкладок, та складність отримання на них епітаксіальних плівок існує необхідність виготовлення полікристалічних шарів ZnS, собівартість яких значно нижча. Для отримання таких плівок звичайно використовують неорієнтуючі підкладки зі скла [39-45, 63, 65, 68, 69], скла з підшаром ІТО ($In_2O_3+SnO_2$) [41, 46, 64], молібдену [41, 80], $BaTiO_3$ [58] тощо. У зв'язку з великою ймовірністю руйнування плівок, отриманих при високих температурах конденсації, внаслідок виникнення термічних деформацій, матеріал підкладки повинен узгоджуватись з плівкою за коефіцієнтом лінійного розширення.

Нелеговані плівки сульфїду цинку наносилися у роботах [38-45, 47-52, 54, 58, 60-62], в той час як у [46, 53, 59, 63, 81] конденсувалися шари леговані різними домішками. В більшості робіт, в якості домішок використовувалися Ag, Cu, Mn та N.

Необхідно відмітити, що кількість робіт, в яких плівки сульфїду цинку були отримані методами термічного випаровування [63-65], а особливо сублімацією у КЗО [68-71] є незначною. Це обумовлено складністю нанесення ZnS внаслідок його високих температур плавлення та сублімації.

1.2.2. Структурні та субструктурні властивості конденсатів ZnS

Аналіз літературних джерел свідчить, що конденсати ZnS, отримані на неорієнтуючих підкладках, можуть мати структуру кубічної (3С) [68, 71, 82], гексагональної (2Н) [53, 69, 84, 90, 93] та змішаної модифікацій [32, 69].

У результаті досліджень було встановлено, що плівки ZnS зі структурою сфалериту, мають домінуючу текстуру росту [111] [58, 68, 82, 83], в окремих випадках [220] [82], а зі структурою вюрциту – [100] [69, 84]. Звичайно вакуумні конденсати ZnS є дрібнокристалічними, розмір зерна в них складає 19 - 400 нм [53, 54, 68, 82]. Такий розкид значень пояснюється залежністю цього параметру як від товщини плівок, так і від методу та режимів її нанесення. Значний вплив на розмір зерна здійснює введення легуючих домішок та відпал плівок у вакуумі чи на повітрі. Так в роботі [69] показано, що розмір зерна у конденсатах, отриманих методом КЗО зростає від 19 до 72 нм при збільшенні їх товщини від 100 до 600 нм. Крім цього, збільшення розміру зерна спостерігається і при підвищенні температури осадження T_s плівок [54, 68]. Найбільше ж значення розміру кристалітів (~ 800 нм) зафіксовано у роботі [58], де конденсати були отримані методом електронно-променевого випарування на керамічні підкладки та відпалені під надлишковим тиском галію при 1223 К з метою їх легування. Одночасно зі збільшенням розміру зерен у полікристалічних плівках ZnS зростає і шорсткість їх поверхні, яка може приймати значення $R_a = 1 - 19,7$ нм [85-88].

Одним з найбільш чутливих параметрів до зміни елементного складу та структурно-фазового стану плівок є період ґратки матеріалу [48, 68]. У шарах β -ZnS отриманих методом КЗО на склі, як показали автори [68], стала ґратки зменшується від $a = 0,5428$ нм до $a = 0,5409$ нм при збільшенні температури підкладки від 473 до 623 К. Зменшення періоду кристалічної ґратки від $a = 0,54048$ нм до $a = 0,53960$ нм зі зростанням T_s від 623 К до 703 К

спостерігалось також і в епітаксійних плівках ZnS на GaP [66]. Одночасно плівки ZnS нанесені методом піролізу мали дещо менший період ґратки $a = 0,5346$ нм [49].

Слід зазначити, що стала кристалічної ґратки матеріалу у більшості робіт, де вона визначалася, знаходилася за положенням піку (111) на малих кутах ($2\theta = 28,5^\circ$). Це приводить до значних похибок, оскільки точність визначення цього параметру збільшується зі збільшенням кута відбивання.

Більш точний розрахунок сталої кристалічної ґратки β -ZnS з використанням екстраполяційного методу Нельсона – Рілі був проведений авторами [89]. У плівках отриманих термічним випаровуванням у вакуумі на скляних підкладках залежність a від T_S мала вигляд кривої з максимумом. Стала ґратки при цьому спочатку збільшувалася від 0,5630 нм ($T_S = 373$ К) до 0,5668 нм ($T_S = 523$ К), а потім дещо зменшувалася до 0,5663 нм ($T_S = 573$ К). У нанокристалічних плівках ZnS нанесених хімічним осадженням при 343 К період ґратки матеріалу складав $a = 0,5427$ нм [89].

Існує досить широкий спектр робіт, де крім структурних вивчалися субструктурні характеристики плівок сульфїду цинку, такі як, розмір ОКР L , рівень мікродеформацій ε та макронапружень σ_G , густина дислокацій ρ , концентрація ДП α тощо.

За фізичним уширенням дифракційних ліній (111) для β -ZnS та (100) для α -ZnS у роботах [56, 68, 69, 71, 84, 89, 90] були визначені параметри субструктури конденсатів ZnS, нанесених різними методами. Так у [56] показано, що у плівках отриманих методом MOCVD на склі розмір ОКР зростає від 19 до 35,8 нм при збільшенні температури конденсації від 373 до 773 К. При цьому залежність $L(T_S)$ має максимум при 723 К. У [90] встановлено, що розмір ОКР залежить і від типу підкладки на яку відбувається конденсація шарів.

У роботах, де шари ZnS були отримані методом КЗО на скляні підкладки, їх параметри субструктури також залежали від швидкості і температури конденсації [68, 70], товщини [69] та елементного складу [71] плівок. Так у [69] зафіксовано збільшення розмірів ОКР від 18,4 нм до 68,7 нм при збільшенні товщини шарів від 100 нм до 600 нм. Одночасно

змінювався рівень мікродеформацій у таких плівках від розтягувальних $\varepsilon = -0,2\%$ до стискаючих $\varepsilon = 0,2\%$ (рис.1.1). У конденсатах однакової товщини розмір ОКР залежав від температури підкладки. При її збільшенні від 473 К до 573 К він спочатку зростав від 9,5 нм до 48,4 нм, а потім стрімко зменшувався до 5,2 нм при 623 К [68]. Одночасно рівень мікронапружень у шарах ZnS монотонно зменшувався від 0,541 ГПа до 0,074 ГПа. Для плівок була характерною висока концентрація дислокацій, яка змінювалася у діапазоні $\rho = (0,41-35,5) \cdot 10^{15}$ лін/м².

Слід відмітити, що плівки сульфїду цинку, отримані при $T_s = 573$ К, мали оптимальні структурні параметри: низький рівень мікронапружень, максимальний розмір ОКР та мінімальну концентрацію дислокацій (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Структурні та субструктурні характеристики плівок β -ZnS отриманих конденсацією у КЗО [68]

T_s (К)	2θ	(hkl)	d_{hkl} , (нм)	a , (нм)	L , (нм)	σ , (ГПа)	$\rho \cdot 10^{15}$, лін/м ²
473	28,48	(111)	0,3134	0,5428	9,5	0,541	10,06
523	28,49	(111)	0,3133	0,5426	27,3	0,492	1,28
573	28,50	(111)	0,3130	0,5420	48,4	0,343	0,41
623	28,57	(111)	0,3123	0,5409	5,2	0,074	35,5

Залежність розмірів ОКР та рівня мікродеформацій від швидкості нанесення плівок ν наведена в [70]. Найоптимальніші субструктурні характеристики мали конденсати отримані при швидкості росту $\nu = 3$ нм/с ($L = 36,4$ нм, $\varepsilon = 0,05$ %).

Описані вище значення субструктурних параметрів шарів ZnS, у своїй

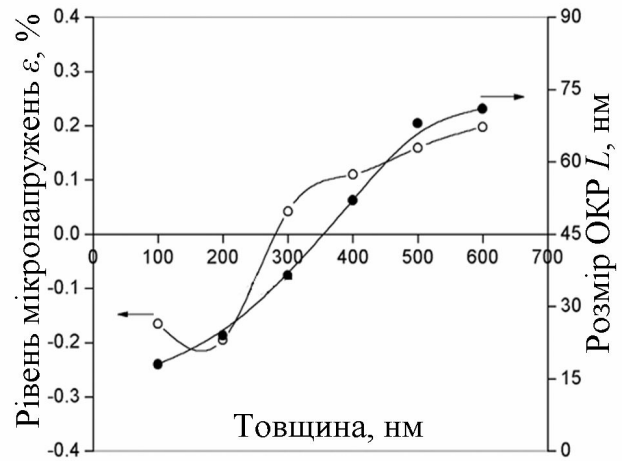


Рис. 1.1. Залежність розмірів ОКР та рівня мікродеформації від товщини для плівок ZnS, отриманих конденсацією у КЗО [69]

більшості, визначалися авторами за застарілими методиками. Так, рівень мікродеформації у роботах [56, 68, 69, 71, 84] знаходився за різницею періоду гратки матеріалу шихти та плівки, що є методично неправильним, оскільки a залежить у першу чергу від стехіометрії конденсатів. При визначенні розміру ОКР з використанням формули Дебая-Шерера не враховувалася присутність у конденсатах мікродеформацій та ДП.

Більш правильний підхід до визначення параметрів субструктури плівок ZnS застосували автори робіт [84, 89]. Для розділення внеску у фізичне уширення дифракційного піка від дисперсності ОКР та присутності мікродеформацій вони використали графічний метод Хола. Виявилось, що у шарах ZnS осаджених на скляні підкладки при температурі 343 К методом хімічного осадження з рідкої фази рівень мікродеформацій складає $\varepsilon = 4,18 \cdot 10^{-3}$, а розмір ОКР не перевищує $L = (4-5)$ нм [89].

1.2.3. Стехіометрія та елементний склад плівок ZnS

Для визначення стехіометрії та елементного складу плівок ZnS у наш час використовується велика кількість методик. Основними з них є енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз (EDAX) [89, 97, 98], оже-електронна спектроскопія (AES) [61, 95] та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) [47, 49, 96]. Існує також невелика кількість робіт [91-93] в яких елементний склад шарів ZnS вивчався методом резерфордівського зворотного розсіювання (RBS) іонів водню або гелію. Незначна кількість публікацій з вивчення RBS у плівках ZnS пояснюється відносною близькістю атомних номерів компонентів сполуки, а отже «перекриттям» парціальних піків елементів, що значно ускладнює обробку спектрів розсіювання.

Більшість плівок елементний склад яких вивчався були отримані методом хімічного осадження з рідкої фази [23, 94, 95, 96]. Як правило, відхилення від стехіометрії у бік цинку у таких шарах було значним, і в залежності від умов їх отримання складало $\gamma = \text{Zn/S} = 1,2 - 2,04$. Після відпалу плівок у вакуумі при температурах 473–773 К їх стехіометрія значно покращувалась, а γ становило 1,03-1,53 [94, 95]. Лише в деяких роботах [89, 97] були отримані конденсати зі складом більш-менш близьким до

стехіометричного $\gamma = 0,98-1,08$. Надлишок цинку спостерігався і у плівках ZnS отриманих методом піролізу $\gamma = 1,11-1,85$ [47, 49, 98]. При цьому у роботі [47] показано, що при підвищенні температури конденсації відбувається покращення стехіометрії таких шарів.

При загальній тенденції до надлишку цинку, у деяких дослідженнях [89, 96] шари, отримані методом CBD, мали зміщення стехіометрії у бік сірки $\gamma = 0,8-0,98$. Ще більш суттєвий надлишок сірки $\gamma = 0,71-0,81$ спостерігався авторами [61], де плівки ZnS були нанесені методом фотоосадження.

Необхідно зазначити, що у всіх плівках отриманих безвакуумними методами поряд з основними елементами Zn та S, фіксувалися різноманітні домішки. Вони могли дифундувати у шари як з підкладки – Si, O, Ca, K, так і бути привнесеними у матеріал через технологічні особливості методу одержання шарів - O, C, Cl. У деяких плівках концентрація неконтрольованих домішок була значною, наприклад, концентрація кисню досягала 32 ат. %, а вуглецю 13 ат. % [47].

Для вакуумних конденсатів сульфїду цинку характерним є достатньо мале відхилення складу від стехіометричного. Так у роботі [32], де плівки ZnS були нанесені методом термічного співвипарування компонентів, значення γ складало $1 \pm 0,04$. Хімічний склад плівок отриманих методом конденсації у КЗО [68, 69, 71] звичайно змінювався в інтервалі $\gamma = 0,88-1,19$. Необхідно відмітити, що відношення атомних мас Zn/S, у конденсатах нанесених цим методом, суттєво залежало від температури осаження, швидкості конденсації та товщини плівок. У роботі [68] було показано, що при збільшенні T_s від 473 до 623 K стехіометрія конденсатів зміщується у бік надлишку цинку, при цьому γ збільшується від 0,88 до 1,19. Подібна зміна складу плівок ZnS відбувалася і при зміні швидкості нанесення шарів, при підвищенні v від 1 нм/с до 6 нм/с γ змінювалося від 0,97 до 1,11 [70]. При збільшенні товщини плівок від 100 нм до 600 нм γ навпаки, зменшується від 1,07 до 1,01 [69].

1.2.3.1. Розчинність кисню у сульфіді цинку

Вважається, що монокристали сульфїду цинку завжди містять у собі кисень на рівні 10^{20} см^{-3} [99]. Схильність ZnS до окислення, обумовлена необхідністю компенсації деформацій, створених власними ТД і домішками. Це сприяє неконтрольованому входженню кисню у кристалічну ґратку ZnS. Основними формами його присутності у кристалах сульфїду цинку вважаються: твердий розчин $\text{ZnS} \cdot \text{O}_s$ та включення окисної фази $\text{ZnO} \cdot \text{S}$ [2].

Згідно з даними [100], при розчиненні кисню у ZnS утворюється розчин заміщення і як результат - окисдна фаза. Розчинність ZnO в ZnS серед інших твердих розчинів аніонного заміщення у сполуках A_2B_6 характеризується середньою величиною 1-2 мол.%. Введення кисню у сульфід цинку призводить до зменшення параметрів ґратки матеріалу, через менший іонний радіус кисню, порівняно з сіркою [101].

Гранична розчинність кисню у ZnS при надлишку цинку залежить від температури процесу, для сфалеритної та вюрцитної фаз вона визначається виразами [102]:

$$[\text{O}_s] \cdot [\text{см}^{-3}] = 2,5 \cdot 10^{22} \exp\left(-0,329 \frac{10^4}{T} - 1,744\right), \quad (1.3)$$

$$[\text{O}_s] \cdot [\text{см}^{-3}] = 2,5 \cdot 10^{22} \exp\left(-0,307 \frac{10^4}{T} - 1,686\right). \quad (1.4)$$

Той факт, що тверді розчини заміщення $\text{ZnS} \cdot \text{O}_s$ утворюються в основному при надлишку цинку, пояснюється підвищеною концентрацією вакансій сірки $[\text{V}_s]$ у такому матеріалі. По цим дефектам і відбувається входження атомів кисню у ґратку. Відхилення складу ZnS у бік надлишку сірки супроводжується збільшенням у кристалах концентрації вакансій цинку $[\text{V}_{\text{Zn}}]$ та різким зменшенням розчинності кисню.

Кисень у ZnS є ізоелектронною домішкою з електронегативністю більшою ніж у атомів матриці, тому він суттєво змінює структуру зони провідності матеріалу. Зміна зонної структури ZnS обумовлена домішковими атомами кисню, призводить до ускладнення системи рівнів, які визначають переходи з поглинанням та випромінюванням світла у матеріалі.

Вплив кисню на оптичні та електрофізичні властивості плівок ZnS, механізми їх окислення у наш час вивчені не достатньо. Існують епізодичні роботи в яких це питання розглядалося поверхнево. Так у роботі [103] показано, що плівки ZnS, отримані методом CBD, після відпалу при температурах 720-770 К протягом 60 хвилин були повністю окислені і перетворені в ZnO. В інших роботах [54, 104], де плівки халькогеніду отримані методами електронно-променевого випаровування та хімічного піролізу відповідно, наводяться дані з окислення поверхні плівки сульфїду цинку до ZnO. У роботі [105] показано, що термічне окислення плівок сульфїду цинку на повітрі при температурі 973-1073 К протягом 12 годин, призводить до перетворення всього об'єму шарів у ZnO, що може бути використано як один з методів отримання таких плівок.

1.2.4. Оптичні та електрофізичні характеристики плівок ZnS

Унікальні оптичні властивості сульфїду цинку, які обумовили широкий спектр його використання в опто- та фотоелектроніці, привертають підвищену увагу сучасних дослідників. Слід відзначити, що оптичні параметри плівок суттєво залежать від структурних особливостей конденсатів, їх товщини, стехіометрії, температури осадження і відпалювання. Так в роботах [98, 106] було показано, що у шарах ZnS отриманих методом піролізу їх коефіцієнт пропускання T зростав з 30% до 60% при збільшенні температури осадження від 573 К до 773 К. Змінювалася також і оптична ширина 33 матеріалу E_g від 3,3 до 3,52 еВ.

Дещо більший коефіцієнт пропускання $T = 65-97\%$ мали плівки ZnS хімічно осаджені з рідкої фази [39, 107-109]. Відпалювання на повітрі погіршувало їх оптичні характеристики [23, 107, 109]. Так автори [109] спостерігали зменшення коефіцієнту пропускання плівок з 80% до 72% та ширини 33 матеріалу з 3,8 еВ до 2,99 еВ після їх відпалу в атмосфері аргону при $T = 773$ К протягом 1 години. Вплив товщини на оптичні характеристики шарів також був суттєвим. У роботі [107] спостерігалось зменшення як коефіцієнту пропускання плівок (з 80 до 65%), так і ширини 33 матеріалу (з 3,78 до 3,68 еВ) при збільшенні товщини шару з 64 до 450 нм. Слід

відмітити суттєвий вплив типу підкладки на оптичне пропускання плівок ZnS. Так у [108] спостерігалось зменшення значення T з 97% до 89% при заміні матеріалу підкладки зі скла на SnO_2 . Для хімічно осаджених плівок характерним був малий коефіцієнт відбивання, який становив $R = 0,2\%$ [23]. У цій же роботі спостерігалось зменшення з 2,05 до 1,50 показника заломлення шарів n після відпалювання їх при $T_{\text{відп}} = 1013$ К. Оскільки значення коефіцієнтів заломлення n та екстинкції k залежать від довжини хвилі випромінювання, в подальшому їх значення будуть наводитися при $\lambda = 500$ нм, що відповідає максимуму інтенсивності сонячної радіації на поверхні Землі.

Найбільші значення коефіцієнтів пропускання плівок ZnS спостерігалися у роботах [17, 32, 54, 82], де шари були отримані випаровуванням у вакуумі – $T = 89 - 100\%$, Вплив температури конденсації на оптичні характеристики таких плівок неоднозначний. Так у роботі [110], де шари ZnS були отримані магнетронним розпиленням, ширина ЗЗ матеріалу зменшувалася з 4,0 еВ до 3,7 еВ зі збільшенням T_S від 483 до 573 К. Однак, в роботах [111, 112] при збільшенні температури осадження від 393 до 873 К відбувалася зворотня зміна E_g від 3,2 до 3,7 еВ. Коефіцієнт пропускання таких шарів складав $T = 65-78\%$.

Оптичні характеристики плівок ZnS отриманих методом КЗО, як і структурні, залежали від температури конденсації [68], товщини [69], швидкості конденсації та елементного складу шарів [71]. Так у роботі [68] показано, що найбільший коефіцієнт пропускання (до 98 %), мають плівки нанесені при $T_S = 573$ К. Підвищення та пониження T_S призводило до погіршення оптичних властивостей плівок. Автори роботи [68] пояснюють цей факт більш досконалою кристалічною структурою плівок, отриманих при оптимальній температурі, адже вони мали найменший рівень мікрореформацій та найбільший розмір ОКР у порівнянні з шарами отриманими при інших температурах осадження (див. табл. 1.1).

Спостерігається значний вплив температури конденсації і на ширину ЗЗ сульфїду цинку у плівковому стані. Її зміна у діапазоні 3,42-3,61 еВ при підвищенні T_S з 473 до 573 К, пояснюється авторами [68] ефектом Бурштейна-Мосса.

Показник заломлення плівок ZnS нанесених методом КЗО залежав від довжини хвилі, при цьому ця залежність добре описувалася класичним рівнянням Коші: $n = y + z/\lambda^2$, де стала y зменшувалася від 2,23 до 1,98 при збільшенні T_S від 473 до 573 К [68]. Коефіцієнт екстинкції плівок отриманих у КЗО змінювався у діапазоні $k = (10^{-2}-10^{-1})$, і при довжині хвилі $\lambda=500$ нм становив 0,011. Суттєвим чином на оптичні параметри плівок отриманих методом КЗО впливає їх товщина. У роботі [69] спостерігалось зменшення коефіцієнту пропускання плівок T з 91 до 71% при збільшенні їх товщини від 100 до 600 нм. Ширина ЗЗ матеріалу E_g при цьому зменшувалась від 3,85 до 3,54 еВ. Ситуація з показником заломлення виглядає дещо складнішою. Автори фіксували збільшення n від 2,330 при $l = 200$ нм до $n = 2,362$ при $l = 400$ нм, після чого цей параметр зменшувався до $n = 3,35$ при товщині конденсату 600 нм. Це пояснюється активним збільшенням розміру зерен у плівках при зростанні їх товщини до 400 нм, зміною структури та морфології поверхні. В подальшому ці процеси йшли менш інтенсивно, що приводило до припинення зростання n і навіть до його зменшення [69]. Значення коефіцієнту екстинкції k плівок було порядку 10^{-2} і збільшувалося при збільшенні їх товщини. Залежності T , E_g , n , k від швидкості росту плівок вивчались у [70].

Електричні властивості плівок ZnS в порівнянні з оптичними вивчені недостатньо. Як відомо з більш ранніх робіт питомий електричний опір монокристалів сульфїду цинку є значним, і змінюється в інтервалі від $\rho_R = 10^{10}$ Ом·см до $\rho_R = 10^{14}$ Ом·см [113, 114]. Полікристалічні плівки ZnS мають дещо менший питомий опір $\rho_R = 10^5-10^{12}$ Ом·см [48, 115-117]. Величина ρ_R для плівок ZnS визначається багатьма факторами, основними з яких є: технологія отримання, товщина, температура конденсації тощо.

Залежності струм-напруга плівок сульфїду цинку в інтервалі напруг зміщення 0-100 В, як правило мали лінійний характер [48, 117, 118]. Нелінійності на ВАХ монокристалів ZnS товщиною 0,1-1 мм спостерігалися лише при значно вищих напругах – $1 \cdot 10^2-2 \cdot 10^3$ В [113, 114, 119]. Нахил прямих гілок залежностей у подвійних логарифмічних координатах до осі

напруг при цьому змінювався від $I \sim U$ до $I \sim U^2$. На ВАХ також спостерігалися стрибки струму, пов'язані з заповненням глибоких пасток у ZnS. Автори цих робіт пояснюють вигляд ВАХ протіканням СОПЗ. При дослідженні більш тонких монокристалічних пластин ($d \sim 5$ мкм), повне заповнення пасток спостерігалось при напругах 50-100 В [120].

Дослідження температурних залежностей провідності шарів ZnS, отриманих методами хімічного осадження та піролізу проведено в роботах [115, 116, 121]. $\sigma(T)$ -залежності плівок нанесених методом КЗО вивчалися у [68, 69, 71]. Було показано, що незалежно від методу отримання плівок, енергія активації їх провідності (E_a) є функцією товщини, температури конденсації та хімічного складу шарів. Енергії активації провідності конденсатів ZnS знайдені з нахилу $\sigma(T)$ -залежностей систематизовані у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Провідність та енергія її активації плівок ZnS, отриманих різними методами

Метод отримання	Змінний параметр	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E_{a1} , еВ	E_{a2} , еВ	Посилання
CBD	pH: 7-12	$6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-8}$	0,76-0,87	-	[121]
CBD	$l=76-332$ нм	$0,4-1,8 \cdot 10^{-5}$	0,81-1,29	-	[116]
SP	-	$0,37 \cdot 10^{-5}$	0,8	-	[115]
КЗО	-	10^{-7}	0,029	0,007	[68]
КЗО	$l=100-600$ нм	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,28-0,61	0,06-0,14	[69]
КЗО	Al: 0-6 ат. %	$2,7 \cdot 10^{-5} - 24$	0,113	0,011	[71]

З таблиці видно, що E_a плівок отриманих методом КЗО є дещо нижчими ніж у хімічно-осаджених плівок. Слід зазначити, що E_a , як правило, співпадає з енергією залягання рівнів локалізованих станів (ЛС) власних ТД у матеріалі.

1.3. Точкові дефекти у сульфіді цинку

1.3.1. Типи точкових дефектів у ZnS

Відомо, що реальні тверді тіла, такі як напівпровідникові кристали та плівки, мають у своєму складі структурні дефекти різної розмірності. Дефекти нульової розмірності називають ТД. З точки зору теорії, у сульфіді цинку можливе утворення наступних нейтральних дефектів [1, 2]: вакансій за

підгратками цинку V_{Zn}^0 та сірки V_S^0 , міжвузлових атомів металу Zn_i^0 та халькогену S_i^0 та антиструктурних дефектів Zn_S^0 (S_{Zn}^0). Окрім нейтральних у кристалічній гратці матеріалу можуть існувати і заряджені ТД, які відіграють роль електрично-активних центрів, до них відносять – вакансії: V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} (V_S^+ , V_S^{2+}); міжвузлові атоми: Zn_i^+ , Zn_i^{2+} (S_i^- , S_i^{2-}) та антиструктурні дефекти: Zn_S^- , Zn_S^{2-} (S_{Zn}^+ , S_{Zn}^{2+}). Проте, для кристалів ZnS, у яких ТД утворюються в умовах рівноваги термообробкою у парі компонентів сполуки, антиструктурні дефекти не типові, і виникають головним чином під дією іонізуючого випромінювання [2]. Кожний заряджений ТД створює у ЗЗ напівпровідника ЛС з енергією ΔE , який може знаходитися як поблизу зони провідності (валентної зони) і тоді дефект є донором (акцептором), так і у її глибині і тоді він є пасткою для носіїв заряду або рекомбінаційним центром [122].

До нинішнього часу немає чіткого розуміння, які типи ТД переважають у сульфіді цинку залежно від умов його отримання. Не виявлені і кількісні співвідношення між різними типами дефектів, які б дозволили встановити залежність оптичних та електрофізичних властивостей матеріалу від концентрації та виду дефектів.

1.3.2. Енергії залягання власних точкових дефектів у ЗЗ ZnS

Для розрахунку концентрації заряджених ТД необхідно знати енергії залягання у ЗЗ напівпровідника. Для знаходження цих енергій у сульфіді цинку використовувалися наступні методики: метод термічно стимульованих струмів (TSC) [123, 124], ємнісна спектроскопія глибоких рівнів (DLTS) [125], електронний парамагнітний резонанс (EPR) [126-128], термо- (TL) [129] і низькотемпературна фотолюмінесценція (PL) [56, 130-134], метод фотопровідності (PC) [135] та інші.

У більшості досліджень авторами наводяться лише значення енергій ЛС, приналежність їх тому чи іншому дефекту не встановлюється [123-125]. У таких роботах спостерігались наступні пасткові рівні: $E_{v+(0,9-1,2)}$ eV [125], $E_{v+1,15}$ eV ($E_{c-(0,2; 0,25; 0,33; 0,41; 0,71)}$) [123], $E_{v+(0,94-1,02)}$ eV [129], а також серії рівнів $E_{v+(0,46-0,66)}$ та $E_{v+(0,06-0,26)}$ [124]. Останні, як вважають

автори, обумовлені утворенням донорно-акцепторних пар з різною відстанню між центрами.

У подальшому зупинимося докладніше на роботах, де крім енергії ЛС, одночасно встановлено і тип дефекту, що їх утворює. Основними методами, що дозволяють це зробити, є низькотемпературна фотолюмінісценція та метод EPR. Аналіз спектрів фотолюмінісценції кристалів ZnS показав, що майже завжди домінуючим на них є пік з $\lambda = 390 - 400$ нм [130-134]. У більшості робіт його пов'язують з присутністю однозаряджених вакансії цинку V_{Zn}^- . У спектрах люмінесценції від ZnS звичайно також присутні піки з $\lambda = 415-418$; 420-430 та 580-590 нм, які також пов'язують з власними ТД сполуки та неконтрольованими домішками. Через близькість енергій ЛС у ЗЗ ZnS їх парціальні піки у спектрах люмінесценції часто перекриваються [131-133], тому для ідентифікації рівнів проводять математичне розбиття спектру на окремі піки.

Для переходу ґратки у рівноважний стан при поглинанні світла центрами ЛС яких лежать поблизу середини ЗЗ повинна виділитися енергія, що дорівнює енергії одного-двох поляронів ($E_{пол} \sim 0,3$ еВ). Такі ж процеси відбуваються і при випромінюванні світла. У результаті оптична глибина енергетичних рівнів ТД у ЗЗ матеріалу не співпадає з термічною. Відповідна енергетична діаграма на якій нанесені положення рівнів власних дефектів при оптичних і термічних переходах наведена на рис. 1.2 [2].

З аналізу літературних даних випливає, що кардинальної зміни енергій залягання ТД при переході від монокристалів до плівок ZnS не відбувається.

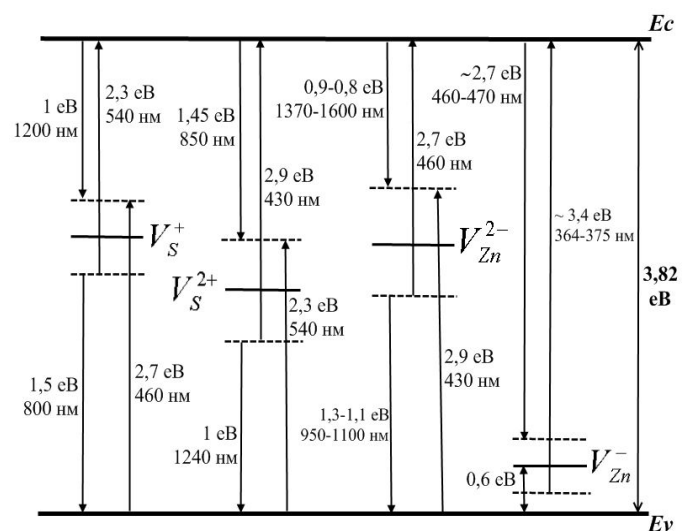


Рис.1.2. Енергетичне положення рівнів ТД у ZnS при 77 К. Безперервні лінії відповідають рівноважним станам ($E_{терм}$), штрихові – нерівноважним [2].

Результати досліджень енергій залягання власних ТД у ZnS систематизовані у таблиці 1.3.

З точки зору вивчення енергій залягання власних ТД, особливу увагу привертає робота [2]. Її автори зробили спробу систематизувати експериментальні дані визначення енергій залягання ЛС у 33 монокристалів сульфїду цинку.

Таблиця 1.3

Енергетичні рівні власних ТД у ZnS (E_c – енергія відкладена від зони провідності, E_v – від валентної зони)

Тип дефекту							Посилання
V_{Zn}^-	V_{Zn}^{2-}	S_i^-	Zn_i^+	Zn_i^{2+}	V_S^+	V_S^{2+}	
$E_c-3,17$ $E_v+0,35$	$E_c-1,88$ $E_v+1,64$	-	$E_c-0,10$	$E_c-0,20$	$E_c-1,60$	$E_c-2,00$ $E_v+1,52$	I-[2]
$E_c-2,92$ $E_v+0,60$	$E_c-0,75$	-	$E_c-0,10$	$E_c-0,20$	$E_c-1,60$	$E_c-2,00$ $E_v+1,52$	II-[2]
$E_c-2,95$ $E_v+0,57$	$E_c-2,42$ $E_v+1,10$	-	$E_c-0,10$	$E_c-0,20$	$E_c-1,60$	$E_c-2,00$ $E_v+1,52$	III-[2]
$E_c-3,00$ $E_v+0,52$	$E_c-1,62$	-	$E_c-0,10$	$E_c-0,20$	$E_c-1,56$	$E_c-2,00$ $E_v+1,52$	IV-[2]
$E_c-3,2$ $E_v+0,60$	$E_c-2,7$ $E_v+1,1$	-	-	-	$E_c-1,80$ $E_v+2,00$	$E_c-2,30$ $E_v+1,50$	[126]
$E_c-3,6$ $E_v+0,20$	$E_c-2,76$ $E_v+1,04$	-	-	-	-	-	[135]
$E_c-2,67$ $E_v+1,00$	$E_c-2,20$ $E_v+1,50$	-	-	-	$E_c-1,36$ $E_v+1,34$	$E_c-2,36$ $E_v+1,34$	[134]
$E_c-2,82$	-	$E_c-2,96$	-	$E_c-2,93$	-	$E_c-2,87$	[131]
$E_v+1,8$	$E_v+1,1$	-	-	-	$E_c-1,6$	$E_c-1,9$	[136]
$E_c-3,18$	-	$E_c-2,97$	-	$E_c-2,93$	-	$E_c-2,89$	[137]

Було запропоновано чотири різні моделі дефектів (I-IV), які відрізняються, в основному значеннями енергій залягання вакансій цинку. Проведені у подальшому розрахунки та порівняння отриманих результатів з експериментом дозволило авторам надати перевагу останній, четвертій моделі (IV).

Як підсумок, можна сказати, що аналіз літературних даних свідчить про відсутність єдиної думки дослідників про енергії залягання власних ТД у 33 ZnS.

1.3.3. Розрахунок спектру точкових дефектів у монокристалах ZnS

Власні ТД суттєво впливають на оптичні та електрофізичні властивості сполук групи A_2B_6 [1, 2]. Тому для отримання напівпровідникових матеріалів з контрольованими експлуатаційними властивостями, необхідно вирощувати монокристали та плівки з програмованим ансамблем ТД. Керування рівновагою власних дефектів у халькогенідах можливе шляхом зміни умов отримання та термообробки зразків [138, 139]. Вибір оптимальних параметрів впливу на властивості напівпровідників у наш час проводять шляхом розрахунку ансамблю ТД у матеріалі в залежності від фізико-технологічних умов його отримання та відпалювання методом квазіхімічних реакцій дефектоутворення. Цей метод був запропонований Крегером [138] на основі закону діючих мас. Для опису стану ТД, як правило, використовують два основні наближення: моделі повної та часткової (гартування) рівноваги дефектів.

Спроби визначити ансамбль ТД у монокристалах ZnS залежно від умов їх одержання здійснювалися неодноразово [2, 140, 141]. Вперше такі розрахунки для випадку повної рівноваги дефектів з використанням методу Броуера провели автори [1, 138]. При моделюванні вважалося, що переважальними ТД у матеріалі є одно- та двозаряджені вакансії за підґратками цинку та сірки (V_S^+ , V_S^{2+} , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-}). Ще більш просту модель дефектоутворення використав автор [141], який при розрахунках враховував лише двозаряджені вакансії за підґратками цинку та сірки V_S^{2+} , V_{Zn}^{2-} . У подальшому, Морозовою були розвинені нові уявлення про дефектну структуру матеріалу, які передбачали існування міжвузлових атомів за підґраткою цинку [2, 140]. У результаті, при розрахунках були враховані наступні види власних дефектів: V_S^0 , V_S^+ , V_S^{2+} , V_{Zn}^0 , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} , Zn_i^0 , Zn_i^+ , Zn_i^{2+} . Автори роботи [2] провели моделювання для чотирьох різних варіантів енергетичних діаграм залягання рівнів ТД у 33 матеріалу (див. таблицю 1.4). Розрахунки були виконані як для випадку повної рівноваги дефектів, так і для випадку їх гартування.

Залежності концентрації різних типів ТД у монокристалах ZnS від

тиску пари компонентів сполуки, отримані різними авторами, наведені на рис. 1.3. В умовах повної рівноваги дефектів переважним їх типом у ZnS при високих тисках пари цинку поряд із двозарядженими вакансіями металу V_{Zn}^{2-} є міжвузельний цинк Zn_i^+ , Zn_i^{2+} (рис.1.3, а).

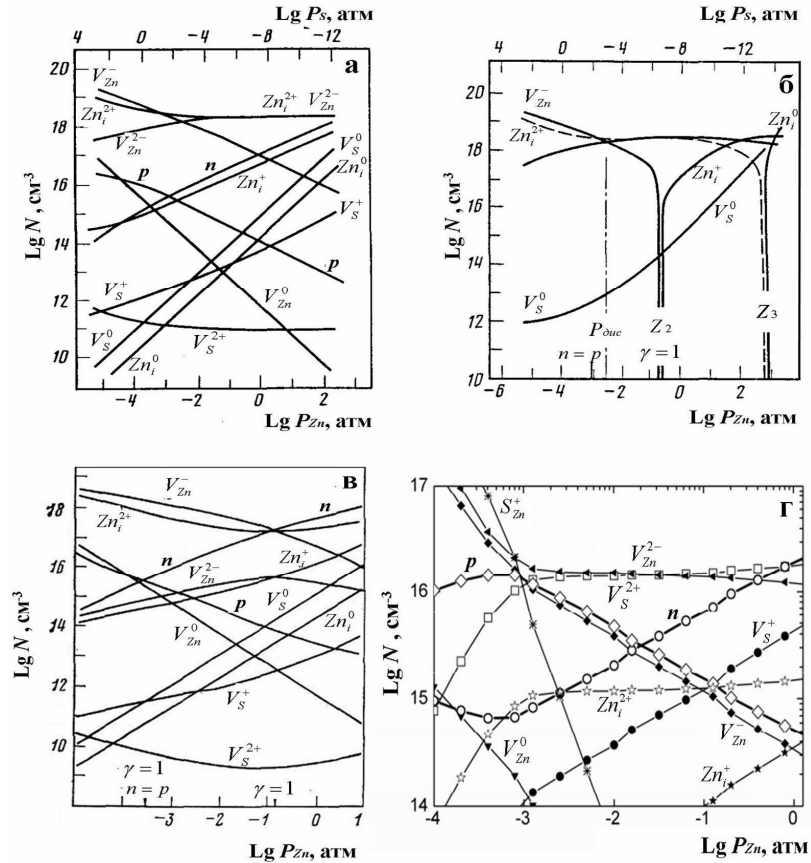


Рис. 1.3. Розрахункові залежності концентрації дефектів у монокристалах ZnS від тиску пари цинку: повна рівновага дефектів при 1423 К [2] (а); гартування дефектів від 1423 К до 0 К [2] (б); повна рівновага дефектів при 1423 К [140] (в); рівновага дефектів при 1343 К [136] (г)

При цьому концентрації Zn_i^{2+} та V_{Zn}^{2-} у широкій області тисків співпадають, в результаті електричні властивості матеріалу тут визначаються однозарядженим міжвузельним цинком Zn_i^+ . Концентрація заряджених вакансій сірки у матеріалі виявляється набагато нижчою ніж дефектів за підґраткою цинку.

При високих тисках сірки електричні властивості матеріалу визначаються однозарядженими вакансіями цинку V_{Zn}^- , які надають матеріалу дірковий тип провідності. Концентрація нейтральних власних дефектів була

суттєво нижчою ніж заряджених. Перехід від електронної провідності матеріалу до діркової, відбувався при тисках $P_{Zn} = 10^2 - 10^3$ Па.

Гартування кристалів не приводило до суттєвої зміни ансамблю ТД халькогеніду (рис.1.3, б). Домінуючими у різних діапазонах тисків пари цинку залишалися ті самі дефекти, що і в умовах їх рівноваги, лише у області високих тисків пари металу суттєво падала концентрація двозаряджених міжвузельних атомів цинку Zn_i^{2+} та зростала нейтральних. Концентрація заряджених ТД після гартування залишалася високою і досягала $10^{18} - 10^{20}$ см⁻³.

Розвиток уявлень про дефектну структуру халькогенідів відбувається шляхом розрахунку ансамблю ТД у матеріалі та порівнянні отриманих результатів з експериментальними даними про залежність концентрації вільних носіїв заряду або провідності від тиску компонентів сполуки P при відпалі. Високотемпературна провідність сульфїду цинку при різних тисках пари компонент сполуки вивчалася Лоттом у роботах [8, 136, 142]. Було встановлено, що в області високих тисків цинку ($P_{Zn} > 10^4$ Па) залежність провідності власних монокристалів від тиску пари цинку описується виразом $\sigma \sim P^\alpha$ де $\alpha = 0,5$ при 1373 К та $\alpha = 0,4$ при 1343 К. Це свідчить про те, що електричні властивості матеріалу у цій області визначаються однозарядженими ТД. Особливості поведінки діаграми рівноваги дефектів у області надлишку сірки автори пояснюють можливістю виникнення антиструктурних дефектів, які будучі донорами компенсують вплив вакансій цинку, які є акцепторами. Відповідні розрахунки наведені у [136]. На нашу думку, таке пояснення не є доречним, оскільки утворення антиструктурних дефектів у широкозонних сполуках є малоімовірним [2, 140]. Розрахунок рівноваги ТД у плівках ZnS до нашого часу не проводився.

1.4. Властивості гетеропереходів з шаром ZnS

Аналіз тенденцій розвитку мікро- та оптоелектроніки свідчить, що їх прогрес пов'язаний перш за все з використанням в якості активних шарів приладів ГП. Серед сполук групи A_2B_6 тільки ZnTe і CdTe можуть мати діркову провідність [101], тому створення анізотипних ГП з шаром сульфїду цинку, який, як відомо, має електронну провідність можливе лише з даними

матеріалами. У зв'язку з цим, інтенсивно проводяться дослідження ГП, де одним з партнерів ZnS у двошаровій структурі, виступають елементарні напівпровідники Si та Ge або сполуки A_3B_5 . Поряд із цими матеріалами останнім часом, як другий компонент ГП, широко застосовуються потрійні халькопіритні сполуки CIS та CIGS [143, 144].

Відомо, що експлуатаційні властивості ГП в основному визначаються станом межі поділу утворюючих його напівпровідників, який залежить від узгодження періодів ґратки контактуючих матеріалів ($\Delta a = a_1 - a_2$). Так при невідповідності сталих ґраток напівпровідників, що утворюють гетеросистему, яка перевищує 4%, її електричні властивості повністю визначаються поверхневими станами на інтерфейсі [101, 145, 146]. Це суттєво погіршує експлуатаційні властивості приладів на основі ГП. Крім параметру Δa , важливими показниками «ідеальності» інтерфейсу є відстань між найближчими поверхневими дефектами x та мінімальна концентрація поверхневих станів N_s [101]. Саме тому, підвищену увагу дослідників привертають структури з хорошим узгодженням періодів ґратки контактуючих матеріалів. До таких ГП на основі сульфїду цинку можна віднести: n -ZnS/ p -Si, n -ZnS/ p -GaP, n -ZnS/ p -AlP, n -ZnS/ p -GaAs та деякі інші (табл. 1.4).

Електрофізичні властивості ГП ZnS/Si, в яких плівка халькогенїду наносились на монокристал кремнію методами імпульсного лазерного і термічного випаровування та методом КЗО вивчалися у роботах [147-149]. Автори [149, 150] досліджували гетеросистеми ZnS/монокристал-GaAs.

Таблиця 1.4

Параметри деяких ГП на основі ZnS

ГП	Тип провідника	Δa , %	x , нм	$N_s \cdot 10^{-12}$, см ⁻²	Посилання
ZnS-Si	n - p	0,39	71,5	14,6	[101]
ZnS-GaAs	n - $n(p)$	4,5	8,6	119	[101]
ZnS-CdTe	n - p	16	2,5	-	[151]
ZnS-CIS	n - p	2,2	-	-	[143]
ZnS-CIGS	n - p	6	7,1	-	[25]

Як зазначалося вище, плівкові ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CIGS}$ (CIS) останнім часом привертають підвищену увагу дослідників завдяки можливості використання в якості перетворювачів сонячної енергії [37, 144]. Це привело до значного прогресу у підвищенні ефективності таких перетворювачів. Так з 1992 р. ККД СЕ на базі структур $n\text{-ZnS}/p\text{-CIGS}$ зріс з 13,6 % до 18,6 % у наш час [37]. Огляд відповідних робіт наведено у [25, 36].

Через велику неузгодженість періодів ґраток ($\sim 16\%$) ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ досліджені слабо, а ККД відповідних СЕ є малим. Так у роботі [152] отримані структури $\text{SnO}_2/n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ з максимальною ефективністю $\eta=3,8\%$. Слід відзначити, що ГП мали високу напругу відсічки $U_B=1,45$ В та досить непоганий діодний фактор $A=1,74$. Густина струму насичення структур складала $j_0=10^{-8}$ А/см². Однак сильна рекомбінація на міжфазній границі приводила до зниження фоточутливості СЕ у короткохвильовій області.

Автори [151] використали плівки ZnS та $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ товщиною 0,3-0,7 мкм як верхній антивідбиваючий шар у СЕ на базі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$. Було показано, що це приводить до збільшення квантової ефективності фотоперетворювачів у області малих довжин хвилі та підвищення їх напруги холостого ходу ($U_{oc}=0,727$ В) порівняно з СЕ без шару сульфїду цинку.

У [153] було встановлено, що використання твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ з $x=0,65$ дозволяє зменшити неузгодженість ґраток цього матеріалу і CdTe до 0,06%. Це робить потрійні сполуки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ альтернативою CdS при використанні їх в якості широкозонних вікон СЕ. Електричні та фотоелектричні властивості фотоперетворювачів $\text{SnO}_2/\text{Cd}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{S}/\text{CdTe}$, виготовлених електрохімічним методом досліджували автори [154]. Відпалені на повітрі при 573 К такі СЕ мали досить непогані характеристики: $I_{sc}=21,2$ мА/см², $U_{oc}=0,813$ В, $\eta=14,7\%$, що пов'язується з оптимізацією межі розділу напівпровідників.

Отже, ККД фотоперетворювачів $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ може бути значно покращений шляхом створення на їх інтерфейсі твердих розчинів, які б нівелювали неспівпадання сталих ґраток матеріалів, як це зроблено для структур CdS/CdTe [153]. Такі роботи у наш час відсутні.

Висновки до розділу 1

1. Проведений аналіз літературних даних свідчить, що плівки ZnS знайшли широке застосування у багатьох галузях опто-, акусто-, мікроелектроніки та у геліоенергетиці. Наприклад, цей матеріал може бути використаний як базовий шар тонкоплівкових електролюмінісцентних пристроїв; як антивідбиваюче покриття та шар оптичного вікна у плівкових СЕ на основі сполук CdTe, CIS, CIGS тощо. Завдяки відсутності у своєму складі важких металів фотоперетворювачі на основі ГП n -ZnS/ p -CIS (CIGS) (так звані «Cd-free»-структури) є досить привабливими і з екологічної точки зору.

2. До структурних, оптичних та електрофізичних властивостей плівок ZnS, що можуть бути використані у приладових структурах, висувається ряд жорстких вимог. Отримати шари з оптимізованими параметрами можливо лише при добре контрольованому технологічному процесі в умовах близьких до термодинамічно рівноважних. Це можна реалізувати з використанням методу конденсації плівок у КЗО. Однак, як показує аналіз літературних джерел, структурні, оптичні та електрофізичні характеристики шарів ZnS, отриманих цим методом, в залежності від фізико-технологічних умов нанесення в наш час вивчені недостатньо.

3. Оптичні та електрофізичні параметри плівок ZnS в значній мірі визначаються ансамблем їх ТД, структурними особливостями конденсатів, їх товщиною, відхиленням від стехіометрії, які в свою чергу залежать від температури їх випаровування та конденсації. До нинішнього часу немає чіткого розуміння, які типи ТД переважають у сульфіді цинку залежно від умов його отримання. Не виявлені і кількісні співвідношення між різними типами власних дефектів. Крім того, розрахунок рівноваги ТД у плівках ZnS до нашого часу не проводився.

4. Через велику неузгодженість періодів ґраток властивості ГП n -ZnS/ p -CdTe слабо досліджені, а ефективність відповідних СЕ є низькою. Механізми нівелювання цієї неузгодженості в даний час невідомі.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

На основі аналізу літературних джерел, можна визначити основні напрямки досліджень, які необхідно провести в дисертаційній роботі:

1. Визначити вплив фізико-технологічних умов конденсації на структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні особливості плівок ZnS, отриманих методом КЗО:

– розробити методику конденсації плівок ZnS у КЗО на неорієнтованих непровідних та провідних підкладках;

– визначити умови отримання шарів з досконалою структурою;

– визначити якісні і кількісні показники сторонніх домішок та їх можливий вплив на фізичні характеристики конденсатів ZnS;

– дослідити оптичні та електрофізичні властивості плівок ZnS та визначити їх зв'язок зі структурними характеристиками конденсатів.

2. Визначити ансамбль власних ТД у матеріалі, як основний чинник, що впливає на оптичні та електрофізичні властивості плівок сульфід цинку:

– розробити методику застосування квазіхімічного формалізму для проведення розрахунку рівноваги ТД в монокристалах та плівках ZnS;

– з використанням експериментально знайдених енергій залягання ТД у ЗЗ матеріалу провести дослідження процесів дефектоутворення у випадках їх рівноваги та гартування, як функції температур осадження та випаровування матеріалу;

– визначити закономірності впливу фізико-технологічних умов конденсації на ансамбль ТД у плівках халькогеніду.

3. Дослідити електрофізичні та структурні властивості ГП n -ZnS/ p -CdTe в залежності від фізико-технологічних режимів їх отримання:

– з метою знаходження можливих твердих розчинів, що утворилися на гетерограниці ГП та встановлення особливостей росту шарів CdTe на ZnS, провести комплексне дослідження структурних та субструктурних

характеристик шарів у цій структурі в залежності від умов конденсації її складових шарів;

– дослідити електрофізичні властивості ГП та за їх аналізом вибрати оптимальні режими утворення гетеросистем $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ з оптимальними для приладового використання характеристиками.

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

2.1. Обладнання та методика одержання плівок ZnS [155]

Плівки сульфїду цинку були отримані у вакуумній установці ВУП-5М (ВАТ “Selmi”, м. Суми). Тиск залишкових газів у камері становив не більше $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Необхідність одержання шарів з контрольованою стехіометрією та ансамблем ТД, оптимальними структурними, оптичними та електрофізичними характеристиками обумовила вибір методу отримання сполуки - її випаровування у КЗО. Відомо, що використання квазіхімічного формалізму для розрахунку ансамблю ТД у монокристалах та плівках сполук A_2B_6 можливе за умови існування рівноваги між паровою та твердою фазами. Такі умови, при правильному виборі технологічних параметрів конденсації, можна досягти саме у робочому об'ємі КЗО [101, 156].

Важливою перевагою синтезу плівок ZnS у КЗО є високий тиск пари халькогенїду у процесі конденсації, що значно перевищує тиск залишкових газів у зовнішньому робочому об'ємі установки на величину, приблизно на 10^3 Па [101]. Це призводить до зменшення забруднення шарів сульфїду цинку неконтрольованими домішками із залишкової газової атмосфери, що в свою чергу, запобігає утворенню у ЗЗ матеріалу домішкових ЛС, а отже спрощує вивчення ансамблю власних ТД у матеріалі.

Схема оригінального пристрою для осадження плівок ZnS у КЗО наведена на рис. 2.1.

Основним конструктивним елементом пристрою є монолітний тигель з кераміки, який має два випарних відсіки: для основної напівпровідникової речовини – сульфїду цинку (1) і додатковий (2) для співвипаровування компонентів сполуки - S чи Zn, або легуючої домішки. Кожний відсік має ізолюваний нагрівальний елемент виготовлений з вольфрамової стрічки (14), та може використовуватись індивідуально.

Шляхом регулювання величини струму, який протікає через нагрівальний елемент можна змінювати температуру випаровування і відповідно швидкість конденсації плівок. Відсік для додаткового випаровування металу чи халькогену виконаний у вигляді комірки Кнудсена, що дозволяє досить точно регулювати парціальний тиск речовини, яка випаровується. Керамічний тигель разом із нагрівачами екранований

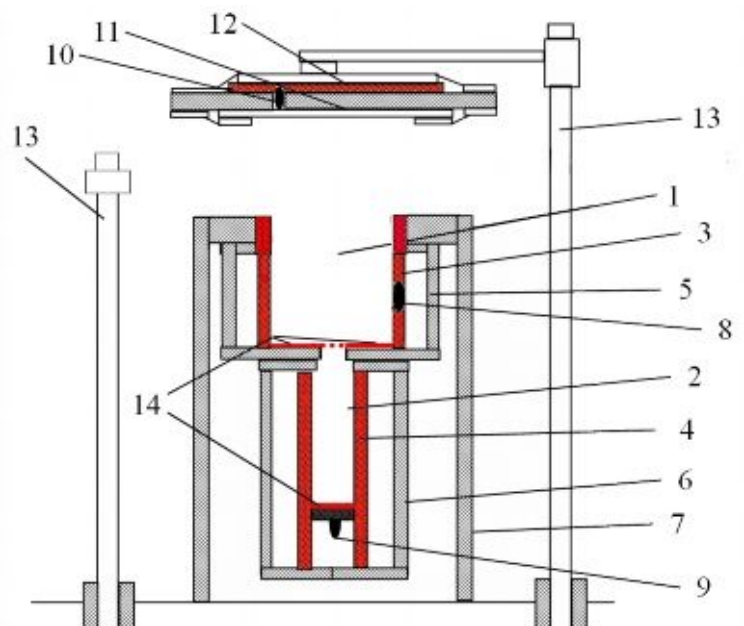


Рис. 2.1. Схема обладнання для сублімації плівок ZnS у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3,4 – нагрівачі стінок; 5-7 – теплові екрани; 8-10 – термопары; 11 - підкладка; 12 - нагрівач підкладки. 13 – штативи; 14 - нагрівальні елементи

металевими сітками (5-7), які перешкоджають активній теплопередачі між КЗО і вакуумною камерою. Температура випарників, стінок та підкладки контролювалася хромель-алюмелевими термопарами «ТХА -50..+1300» (8-10) сигнал від яких надходив до АЦП мультиметрів АРРА-108N і UT70B, або до автоматичного регулятора «ОВЕН-10М». Цей прилад разом з виконуючим механізмом дозволяє регулювати та стабілізувати температуру за пропорційним інтегрально-диференційним законом (ПІД-закон).

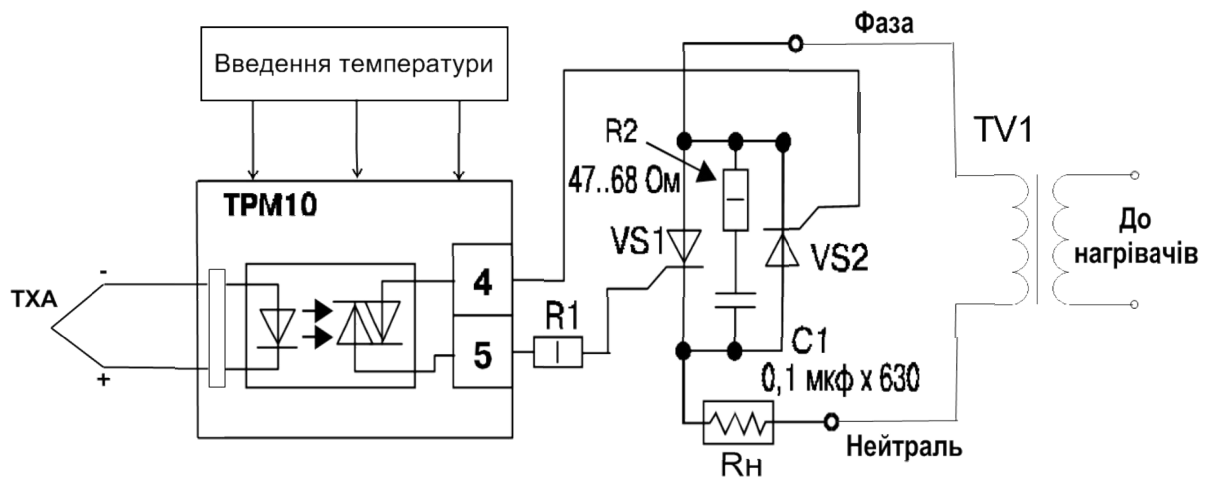


Рис.2.2. Схема комутації приладу «ОВЕН ТРМ 10» з трансформатором живлення нагрівачів (TV 1) вакуумної установки ВУП-5М

У роботі нами була запропонована схема застосування та комутації даного приладу для контролю температури процесів випаровування у вакуумній установці ВУП-5М (рис. 2.2).

Запроваджена схема, шляхом прямого введення чисельних показників необхідної температури до оперативної пам'яті приладу «ОВЕН ТРМ 10», дозволяє підтримувати її на об'єкті з точністю ± 1 К протягом всього часу конденсації плівки.

Осадження плівок здійснювалося на підкладки з різних матеріалів, які закріплювалися на мідному тримачі з нагрівальним елементом (12). Електричні нагрівачі (3, 4) підтримували необхідний градієнт температур уздовж стінок випарників, який обирався таким чином, щоб конденсація напівпровідника відбувалася лише на підкладці, що закриває об'єм керамічного тиглю зверху (11).

Отримання шарів ZnS здійснювалось у декілька етапів, основними з яких є:

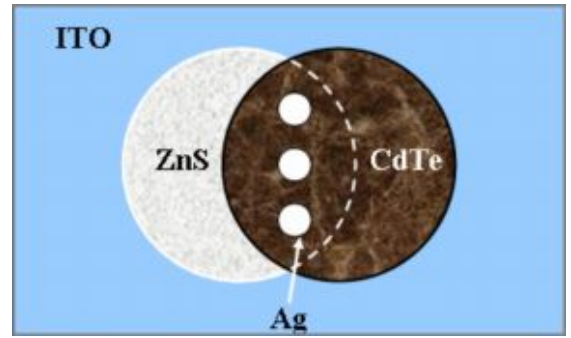
- завантаження шихти матеріалу до випарних відсіків;
- закриття керамічного тиглю підкладкою;
- створення вакууму в робочому об'ємі;
- прогрів стінок та підкладки;
- безпосереднє випаровування завантаженої речовини;
- охолодження підкладки з плівкою до кімнатної температури.

Температура підкладки у процесі конденсації плівок ZnS змінювалась у широкому інтервалі температур: $T_s = 373 - 973$ К. Температура випаровування варіювалась у діапазоні: $T_e = 1200$ К до 1450 К. Час конденсації плівок складав $t = 2 - 15$ хвилин, у залежності від необхідної товщини. Охолодження отриманих плівок до кімнатної температури здійснювалося у вакуумі.

В якості підкладок для осадження плівок ZnS використовувалися очищені пластинки зі скла, ситалу або вуглецю. Для електрофізичних досліджень підкладками виступали скляні пластинки з електропровідним прозорим підшаром ІТО ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$), які були отримані НВТОВ "Мікровідеосистеми" (Мінськ, Білорусь) та ситалові з шаром молібдену, які узгоджені з ZnS за коефіцієнтом термічного розширення. Підшар Мо наносився методом електронно-променевого випаровування. Для знаходження концентрації кисню, плівки ZnS конденсувались на «безкисневі» вуглецеві підкладки. Наступне відпалювання плівок при цьому проводилося на повітрі при нормальному тиску (10^5 Па) і вологості 25 %. Температура відпалювання становила 475 К. Стабільність температури в процесі відпалювання підтримувалася за допомогою ПІД-регулятора температури «ОВЕН ТРМ 10».

Гетеросистеми $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ були отримані за наступною методикою. Для їх виготовлення в якості підкладок використовувалися очищені скляні пластини як з підшаром ІТО, так і без нього. Було виготовлено дві серії зразків. У першій серії плівки CdTe наносились на шари сульфиду цинку, а в

другий навпаки, як нижній підшар був використаний телурид кадмію. Температури конденсації та випаровування сульфиду цинку для зразків обох серій становили: $T_s = 483-$



785 К, $T_e = 1173$ К. Шари CdTe були отримані у термодинамічно-рівноважних умовах ($T_s = 823$ К, $T_e = 893$ К), які сприяють росту плівок зі стовпчастою структурою та великим розміром зерна [157].

Нанесення плівок CdTe одночасно здійснювалося як на скляну підкладку, так і на підшар ZnS (рис.2.3). Це дало можливість провести порівняльний аналіз структурних характеристик конденсатів CdTe, отриманих безпосередньо на підкладці та на підшарі ZnS.

2.2. Дослідження морфології поверхні зразків

Морфологія поверхні та поперечного перерізу плівок ZnS та гетеросистем ZnS/CdTe досліджувалася методами скануючої електронної (прилад РЕММА-102) та лазерної (прилад Keyence VK-9700) мікроскопії. Середній розмір зерен (D_g) в шарах розраховувався методом Джефріса [158] за формулою:

$$D_g = k_0 \sqrt{S_0 / M^{-2} n_z}, \quad (2.1)$$

де k_0 – коефіцієнт форми зерна;

S_0 – площа ділянки на мікрознімку;

M – збільшення;

n_z – число зерен на обраній ділянці.

Механізм росту визначався методом фрактографії шляхом фотографування поперечного перерізу плівки, за цією ж методикою

знаходилася і товщина отриманих шарів. Шорсткість поверхні зразків визначалася за профілем перерізу плівки отриманим за допомогою оптичного мікроскопа методом інтерферометрії зі зміщеною фазою. Розрахунок параметрів шорсткості проводився у відповідності до стандарту ISO/R 468 [159]. Цей стандарт визначає одним з основних параметрів шорсткості середнє арифметичне відхилення їх профілю поверхні від середньої лінії (S):

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n [y_i], \quad (2.2)$$

де y_i – відхилення профілю від лінії S , виражене в нм;

n – кількість відхилень.

2.3. Дослідження стехіометрії та елементного складу плівок

Дослідження елементного складу плівок ZnS проводилося методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (EDAX) з використанням скануючого електронного мікроскопа PEMMA-103-01. Визначення концентрації матеріалу при цьому проводилися не менше ніж у п'яти точках на поверхні зразка з подальшим усередненням результатів. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення [139]:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.3)$$

де A_i - атомна вага i -го елемента ($A_{Zn} = 65,39$; $A_S = 32,07$);

C_i - атомні та масові концентрації i -го елемента.

Крім вищезгаданої методики для визначення елементного складу, стехіометрії і товщини плівок ZnS був також застосований метод резерфордівського зворотного розсіювання протонів та іонів гелію-4 (RBS) [160]. Дослідження проводились на різних прискорювачах, основні характеристики яких вказані у таблиці 2.1.

Основні технічні характеристики прискорювачів, які використовувались для дослідження елементного складу плівок сульфїду цинку

№	Прискорювач	Енергія первинного пучка, кеВ; тип частинок	Кут розсіювання, град.	Тип детектора	Розрізнення детектора, кеВ
1	ІФ НАН, м. Суми, Україна	1000; протони	135	Si+ магнітний спектрометр	3,2
2	ІЯФ, м. Франкфурт-на-Майні, Німеччина	2000; протони	170	Si	~ 15
3	НДІЯФ МДУ, м. Москва, РФ	2500; іони гелію-4	171	Si	~ 17

У всіх дослідженнях зворотного розсіювання іонів первинний пучок частинок падав на мішень по нормалі. Для забезпечення стоку накопиченого електричного заряду зразки покривалися тонкою плівкою срібла. Як видно з таблиці, реєстрація спектрів RBS проводилася в основному з використанням напівпровідникового поверхнево-бар'єрного детектора. Слід зазначити, що сумісне його використання з магнітним спектрометром (прискорювач ІФ НАН України, м. Суми) дозволяє покращити розрізнявальну здатність детектуючої системи до 3,2 кеВ (див. табл.2.1).

Обробка спектрів RBS здійснювалася з використанням програми SIMNRA. Вона дозволяє створювати модель зразка, розбиваючи його на шари певної товщини з заданою концентрацією різних елементів у цих плівкових структурах. В подальшому, з урахуванням експериментальних умов, розраховувався відповідний модельний спектр розсіювання заряджених частинок від багат шарової системи. Шляхом підгонки розрахункових спектрів до експериментальних були отримані моделі, які дозволили визначити зміну стехіометрії плівок сполуки за їх товщиною.

Визначення концентрації сторонніх домішок, стехіометрії та профілів розподілу елементів сполуки за товщиною проводилось також за

стандартними методиками [161]. Так, усереднена за товщиною стехіометрія плівок ZnS, була знайдена за положенням максимумів парціальних піків з використанням співвідношення:

$$\gamma = \frac{C_{Zn}}{C_S} = \frac{\sigma_S H_{Zn} \Delta E_{Zn}}{\sigma_{Zn} H_S \Delta E_S}, \quad (2.4)$$

де σ_{Zn} , σ_S - перерізи розсіювання іонів цинком та сіркою;

$\Delta E_{Zn(S)}$ – енергетична ширина піку відповідного елементу у спектрі RBS;

H_{Zn} , H_S - величина відповідного сигналу (енергетичний вихід).

Прецизійне визначення товщини отриманих шарів проводилося за формулою:

$$l = \frac{\Delta E}{[\bar{\varepsilon}]_{ZnS} \cdot n_{ZnS}}, \quad (2.5)$$

де ΔE – енергетична ширина піку напівпровідника;

n_{ZnS} - концентрація сполуки ZnS;

$[\bar{\varepsilon}]_{ZnS}$ - «гальмівний переріз» ZnS, розрахований за законом Брегга через «гальмівні перерізи» окремих елементів:

$$[\bar{\varepsilon}]_{ZnS} = [\bar{\varepsilon}]_{Zn} c_1 + [\bar{\varepsilon}]_S c_2, \quad (2.6)$$

$$n_{ZnS} = \frac{\rho_{Zn} c_1 + \rho_S c_2}{A_{Zn} c_1 + A_S c_2} N_A, \quad (2.7)$$

де ρ_{Zn} , ρ_S - густини відповідних елементів;

A_{Zn} , A_S - їх атомні маси;

c_1 та c_2 - вагові множники.

2.4. Методика структурних та субструктурних досліджень

Структурні дослідження плівок проводились методом рентгеноструктурного аналізу з використанням рентгенодифрактометра ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_{α} випромінюванні мідного анода ($U = 30$ кВ, $I = 20$ мА). Вимірювання здійснювалися у діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за Бреггом-Брентано. Криві нормувалися на інтенсивність піку (111) кубічної фази сполуки. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за даними JCPDS [162].

Текстура плівок оцінювалась за методом Харріса [163, 164]. Поліусна густина при цьому розраховувалася за формулою:

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (2.8)$$

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

N кількість ліній присутніх на дифрактограмі.

Вісь текстури при цьому має індекси з найбільшим значенням P_i . Тоді орієнтаційний фактор може бути розрахований із виразу: $f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}$.

В якості еталону нетекстурованого зразка використовувався вихідний порошок ZnS.

Визначення періоду кристалічної ґратки кубічної фази ZnS здійснювалося по положенню $K_{\alpha 1}$ складової лінії (400), а там де цей пік не фіксувався, по положенню лінії (222) за допомогою співвідношення:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.9)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

(hkl) – індекси Мілера.

Розділення K_α дублету проводилося методом Речінгера з використанням пакету прикладних програм Difwin.

Розрахунок сталих a і c гексагональної фази матеріалу проводився по положенню ліній (203) та (101) за формулами:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.10)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}. \quad (2.11)$$

Крім того, стала ґратки халькогенідів визначалася за допомогою екстраполяційних методів Бредлі - Джея та Нельсона - Рілі [163, 165]. У першому випадку будувалися графіки у координатах $a(c) - \cos^2 \theta$, у другому $a(c) - \frac{1}{2} \cos^2 \theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right)$. При цьому для визначення періоду ґратки гексагональної фази використовувався графічний метод послідовних наближень. Лінійна апроксимація отриманих точок проводилася з використанням методу найменших квадратів за допомогою програмного пакету для чисельного аналізу Origin Pro. Описаний метод, при перетині проведеної лінії з віссю ординат, дозволяє знайти сталі ґратки матеріалу з точністю 0,001% [165].

Середній розмір ОКР L та рівень мікродеформацій ε у шарах ZnS також знаходився рентгенографічно за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення дифракційного уширення, обумовленого фізичними β та

інструментальними b ефектами використані апроксимації профілю рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса [163, 166, 167]. Подальше виділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій проводилося графічним методом Хола, який враховує різну їх залежність від кута дифракції. Відповідно, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти параметр $1/L$ у випадку апроксимації профілю лінії функцією Коші та $1/L^2$ – Гауса. Тангенс кута нахилу прямих визначається рівнем мікродеформацій ε в плівках [167].

Задача дослідження субструктурних характеристик плівок ZnS зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Мілера. Для цього нами визначалися уширення B дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази конденсатів. Для врахування внеску у розмиття рентгенівської лінії інструментального ефекту, вимірювалася ширина b відповідних відбивань еталону. Як еталон був використаний відпалений порошок сульфіду цинку.

Рівень мікродеформацій та розміри ОКР у плівках знаходилися також методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійною згорткою [168, 169]. У цьому випадку субструктурні характеристики плівок можуть бути знайдені з використанням співвідношень [168]:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.12)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16t \operatorname{tg}^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.13)$$

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

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

B_i , b_i , β_i – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Якщо допустити, що ОКР плівок рівноосні, тоді додаткове уширення ліній (111) та (222) може бути пов'язане з присутністю ДП. В результаті можна розрахувати концентрацію сумарної кількості ростових та деформаційних дефектів у шарах ZnS за формулою [170, 171]:

$$\alpha' = 1,5\alpha + \beta = 3,04 \left(\frac{1}{L_{(h00)}} - \frac{1}{L_{(hhh)}} \right) d, \quad (2.14)$$

де α – концентрація деформаційних;

β – ростових ДП;

d – міжплощинна відстань.

2.5. Електрофізичні дослідження зразків

Вимірювання темнових ВАХ і $\sigma(T)$ залежностей отриманих плівок при різних температурах проводилось за стандартними методиками [172]. В якості нижніх струмознімальних контактів, на які безпосередньо конденсувалася плівка, використовувались металізовані підкладки з молібдену або ІТО. Верхні струмознімальні контакти були виготовлені з In або Ag методом вакуумної конденсації з використанням змінних масок. Контакти до шарів халькогеніду наносилися безпосередньо після осадження плівок ZnS. Для забезпечення дифузії матеріалу контактів у напівпровідниковий шар та створення омичного контакту, зразки відпалювалися у вакуумі при $T = (323-373)$ К протягом 5-10 хвилин. Дослідження електрофізичних властивостей отриманих зразків проводилося у вакуумі при тиску залишкових газів $P \approx 10^{-3}$ Па за допомогою комплексу апаратури, схема якої подана на рис.2.4.

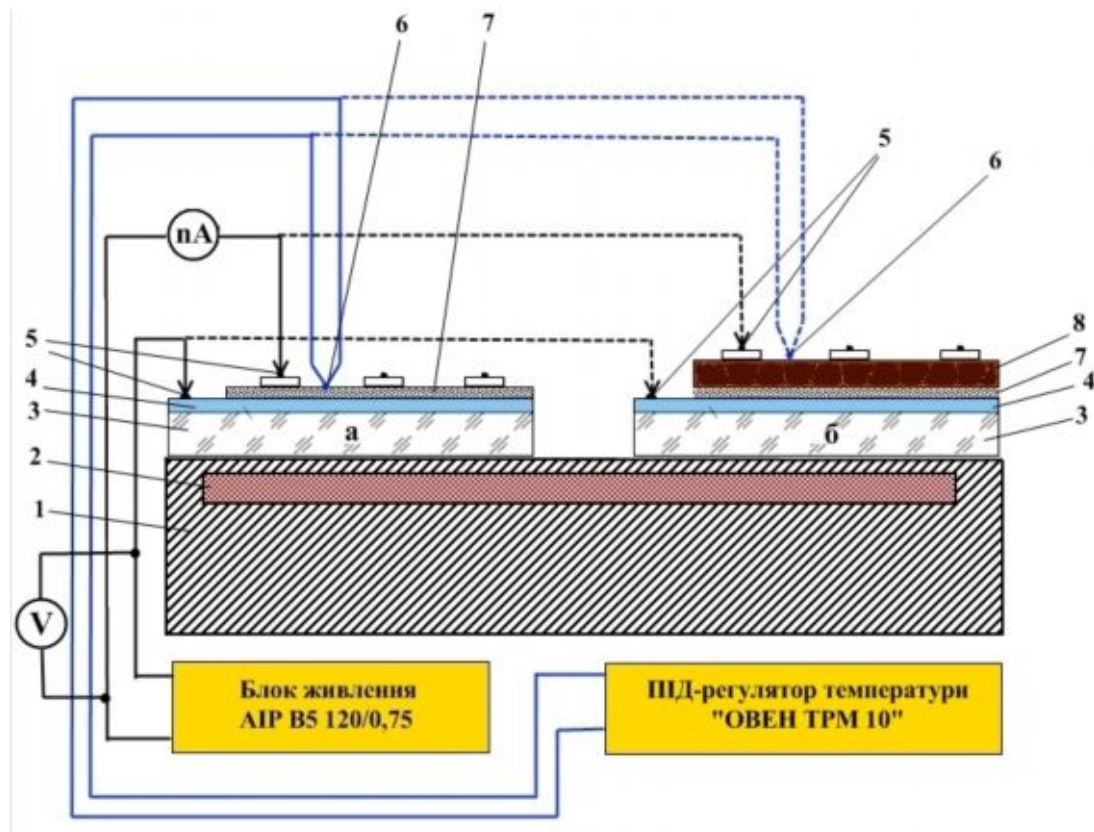


Рис. 2.4. Схема електровимірювань, для дослідження ВАХ та σ - T залежностей напівпровідникових плівок (а) та ГП (б): 1 – тримач нагрівача; 2 – нагрівальний елемент; 3 – підкладка з ситалу або скла; 4 – нижній струмознімальний контакт (Мо, ІТО); 5 – струмознімальні електроди; 6 – термопара; 7 - плівка ZnS; 8 – плівка CdTe

Живлення електричної схеми здійснювалося від джерела стабілізованої напруги «АІР В5 120/0,75», що забезпечувало можливість прецизійного регулювання напруги в електричному колі у діапазоні $U = 0,1-120$ В.

Струм, що проходив через зразки в інтервалі $I = (10^{-9} - 10^{-5})$ А вимірювався цифровим наноамперметром В7-35. Падіння напруги на зразку фіксувалося за допомогою мультиметрів АРРА-108N і UT70B. Температура зразка при дослідженні електрофізичних властивостей контролювалась за допомогою автоматичного ПІД-регулятора «ОВЕН-10М» (див. розділ 2.1), вхідний сигнал до якого надходив від хромель-алюмелевої термопари.

2.5.1. Визначення параметрів ЛС у плівках методом аналізу ВАХ СОПЗ

Для визначення параметрів ЛС у широкозонних напівпровідниках і діелектриках в наш час широке застосування знайшов метод, заснований на аналізі ВАХ у режимі СОПЗ [120, 173, 174]. Метод базується на явищі монополярної інжекції з металевого контакту основних носіїв заряду у досліджуваній матеріал шляхом прикладання до зразка напруги зміщення. При цьому, як було показано у роботах [120, 173-175], існує тісний зв'язок між особливостями на ВАХ СОПЗ (стрибками струму, нелінійностями, перегинами) і параметрами ЛС, такими як: глибина їх залягання у ЗЗ матеріалу E_t , концентрація N_t , розподіл за енергіями та ін. Звичайно вважається, що у досліджуваних зразках присутні або моноенергетичні пастки, або пастки розподілені за енергіями експоненціально, рівномірно, за законом Гауса та ін. [176]. Для аналізу ВАХ СОПЗ наводять у подвійних логарифмічних координатах.

Для випадку твердого тіла без пасток вираз, що описує їх ВАХ при монополярній інжекції має вигляд:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{l^3}, \quad (2.15)$$

де j – густина струму, що протікає через зразок;

U – напруга зміщення;

μ – рухливість носіїв заряду;

ε_0 , ε – абсолютна діелектрична стала та відносна діелектрична проникність матеріалу;

l – товщина зразка.

Рівняння (2.15) характеризує максимальний струм монополярної інжекції у напівпровіднику при заданій відстані між катодом і анодом. Звичайно, для обробки експериментальних залежностей струм-напруга

використовують наближення мілких та глибоких пасток [120]. Для випадку мілких пасток ($E_t < \mu_F$, де μ_F – положення квазірівня Фермі) ВАХ СОПЗ записується у вигляді [176]:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{U^2}{l^3}, \quad (2.16)$$

де параметр Ламперта $\theta \ll 1$ – являє собою відношення концентрації вільних носіїв (n_f) на аноді до загальної концентрації (вільних та захоплених) носіїв (n_s).

При підвищенні напруги концентрація інжекттованих вільних носіїв заряду збільшується, що приводить до зміщення квазірівня Фермі. У результаті пастки можуть стати глибокими ($E_F > E_t$), після чого їх переважна частина заповнюється носіями. Це приводить до того, що при граничному значенні напруги повного заповнення пасток ($U_{ПЗП}$) густина струму, що проходить через зразок, швидко збільшується від малої величини, яка відповідає області вільних пасток (2.16), до значення характерного для безпасткового матеріалу - (2.15). Напруга $U_{ПЗП}$ у випадку присутності у матеріалі моноенергетичних ЛС при цьому визначається їх концентрацією:

$$U_{ПЗП} = \frac{q N_t l^2}{2 \varepsilon \varepsilon_0}. \quad (2.17)$$

З цього рівняння легко визначити концентрацію ЛС у плівках ZnS:

$$N_t = \frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 U_{ПЗП}}{q l^2}, \quad (2.18)$$

де q - заряд електрону.

Розрахувавши густина струму у безпастковому матеріалі для відомих геометричних розмірів досліджуваного зразка та вимірявши струм на квадратичній ділянці ВАХ легко знайти параметр Ламперта - θ . Відзначимо,

що цей параметр також може бути визначений за напругою переходу від омічної ділянки ВАХ до квадратичної U_{Ω} . Відповідні співвідношення, для різних розподілів ЛС за енергіями наведені у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Вирази для розрахунку параметрів ЛС за відомими значеннями U_{Ω} і $U_{ПЗП}$ для різних типів розподілу пасток за енергіями [176]

Тип розподілу	U_{Ω}	$U_{ПЗП}$
Відсутність пасток	$\frac{8 qn_0 l^2}{9 \varepsilon \varepsilon_0}$	–
Пастки з одним дискретним енергетичним рівнем	$\frac{8 qn_0 (\theta + 1) l^2}{9 \varepsilon \varepsilon_0 \theta}$	$\frac{qN_t l^2}{2\varepsilon \varepsilon_0}$ (мілкі); $\frac{q(N_t - n_0) l^2}{2\varepsilon \varepsilon_0}$ (глибокі)
Пастки з експоненціальним розподілом за енергією	$\frac{q^2 N_t}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\frac{n_0}{N_v} \right) \left(\frac{l+1}{l} \right) \left(\frac{l+1}{2l+1} \right)^{(1+l)/l}$	$\frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[\frac{9 N_t}{8 N_v} \left(\frac{l+1}{l_0} \right)^l \left(\frac{l_0+1}{2l_0+1} \right)^{l+1} \right]^{1/(l-1)}$
Пастки з гаусовим розподілом за енергією	$\frac{e^2 N_t}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(\frac{n_0}{N_v} \right)^{1/\eta} \left(\frac{\eta+1}{\eta} \right) \left(\frac{\eta+1}{2\eta+1} \right)^{(\eta+1)/\eta}$	$\frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[\frac{9 N_t}{8 N_v} \left(\frac{\eta+1}{\eta} \right)^{\eta} \left(\frac{\eta+1}{2\eta+1} \right)^{\eta+1} \right]^{1/(\eta-1)}$
Пастки з однорідним розподілом за енергією	$\frac{qN_t kT l^2}{2\varepsilon \varepsilon_0}$	$\frac{qN_t (E_u - E_l) l^2}{2\varepsilon \varepsilon_0}$

Якщо відомі значення параметру θ і концентрації пасток N_t глибина їх залягання у ЗЗ матеріалу E_t розраховується з використанням рівняння [120, 176]:

$$E_t = kT \ln \frac{N_C}{\theta g N_t}, \quad (2.19)$$

де g – фактор спінового виродження ЛС, який може приймати значення 0,5; 1 та 2. При розрахунках, звичайно, вважається, що $g = 1$;

N_C – густина станів у зоні провідності;

N_V – густина станів у валентній зоні.

Більш надійним методом визначення E_t є вимірювання коефіцієнта θ на пастковій квадратичній ділянці ВАХ СОПЗ як функції температури [176]. При цьому результуючий графік залежності $\ln j(I/T)$ являє собою пряму з тангенсом кута нахилу E_t/k , а відрізок, що вона відтинає на осі ординат I/T , дорівнює $\ln N_s/gN_t$. Зазначений метод визначення E_t вимагає додаткових вимірювань температурної залежності μ , однак похибка у визначенні рухливості відбивається на величині E_t тільки логарифмічно [177].

2.6. Вивчення оптичних властивостей плівок ZnS

Оптичні властивості плівок визначалися за допомогою спектрофотометра «ЛОМО СФ-46» в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 340-850$ нм при кімнатній температурі. При цьому вимірювались спектри пропускання $T(\lambda)$ та оптичної густини $D(\lambda)$ шарів ZnS. Для виключення впливу оптичних характеристик скляних підкладок на результати вимірювання пропускання плівок була застосована, так звана, «двопроменева» схема. В подальшому, за спектрами $T(\lambda)$, в області сильного поглинання випромінювання з використанням співвідношення Ламберта: $\alpha = -\ln \frac{T}{(1-R)^2} / l$ розраховувалися спектральні розподіли коефіцієнта поглинання плівок $\alpha(\lambda)$.

Вище обговорювалися унікальні антивідбиваючі властивості плівок ZnS у широкому інтервалі довжин хвиль, для перевірки цього твердження нами, для деяких зразків, був досліджений спектр їх відбивання $R(\lambda)$. Дослідження проводилися на спектрометрі «Ocean Optics USB 2000» в діапазоні $\lambda=(350-1000)$ нм з використанням спектроскопічної платформи Spectra Suite. Коефіцієнт $R(\lambda)$, виявився малим, що дозволило не враховувати його при розрахунках коефіцієнта поглинання за формулою Ламберта.

Оптична ширина $33 E_g$ для плівок ZnS знаходилася за їх спектрами поглинання, з використанням наступного співвідношення [178]:

$$\alpha h\nu = F(h\nu - E_g)^m, \quad (2.20)$$

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

$h\nu$ – енергія оптичних квантів;

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

Сульфід цинку є прямозонним напівпровідником, тому для нього $m = 1/2$ [16]. Звідси випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити оптичну ширину ЗЗ матеріалу.

За спектрами пропускання світла в області слабкого поглинання випромінювання нами були розраховані спектри заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$ плівок ZnS. Відомо, що дані коефіцієнти пов'язані між собою формулою Френеля [178, 179]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.21)$$

де $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$.

Звідси, знаючи k та R можна розрахувати показник заломлення плівки:

$$n = \left(\frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}. \quad (2.22)$$

Реальна ε_1 та уявна ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок ZnS можуть бути знайдені через коефіцієнти заломлення та екстинкції:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (2.23)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (2.24)$$

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

Дослідження фотолюмінісценції ZnS проводилися при температурах 4,7 та 77 К. Спектри люмінесценції реєструвалися на електрофлуориметрі MPF-4 Hitachi у спектральній області $\lambda = (360-710)$ нм. В якості джерела збудження використовувалася ксенонова лампа. Збудження матеріалу здійснювалося довжиною хвилі $\lambda = 325$ нм, яка створювалася за допомогою монохроматора. Низькотемпературні дослідження проводилися з використанням гелієвого кріостату, забезпеченого системою регулювання і підтримання температури „УТРЕКС”.

2.7. Розрахунок ансамблю точкових дефектів в ZnS

Розрахунок ансамблю ТД у монокристалах та плівках сульфиду цинку проводився з використанням квазіхімічного формалізму [122, 138] у програмному середовищі Maple. Ця методика заснована на аналізі термодинамічної рівноваги всіх дефектів, а також електронів і дірок в об'ємі кристала (повна рівновага ТД). Процедура розрахунку зводиться до розв'язання системи рівнянь, що описують впровадження нейтральних дефектів з газової фази у тверде тіло, а також їх іонізацію сумісно з повним рівнянням електронейтральності матеріалу та рівнянням, що описує його власну провідність. Тоді концентрація нейтральних дефектів може бути розрахована за допомогою квазіхімічних рівнянь, які наведені у [2]. Концентрація заряджених ТД розраховувалася за допомогою статистики Фермі-Дірака та рівняння електронейтральності [180].

Необхідно відмітити, що дослідження властивостей напівпровідників найчастіше проводять при температурах близьких до кімнатної. В такому випадку спектр ТД у матеріалі може бути описаний моделлю часткової рівноваги, або загартовування [122, 138]. При достатньо швидкому охолодженні зразків тоді відбувається заморожування ТД, що виникли у напівпровіднику при високій температурі. Однак охолодження не впливає на рівноважний баланс електронів і дірок. В результаті, при достатньо низькій

температурі всі електрони і дірки рекомбінують, а надлишок вільних носіїв захоплюється власними дефектами, які переходять у нейтральний стан. Відповідні процеси можна врахувати записавши співвідношення, що характеризують сталість загальної концентрації заряджених і нейтральних ТД у матеріалі при гартуванні [138].

2.8. Методика дослідження електричних характеристик ГП *n-ZnS/p-CdTe*

Механізми струмоперенесення та інші електрофізичні параметри ГП *n-ZnS/p-CdTe* визначалися шляхом аналізу їх ВАХ знятих при різних температурах за стандартною методикою [145, 181]. Вимірювання цих кривих проводилось у вакуумі, з використанням обладнання наведеного на рис.2.4, у діапазоні температур 293-333 К. Контактна різниця потенціалів U_k , що виникала на ГП, знаходилася за перетином дотичної проведеної до прямої гілки ВАХ у області високих напруг зміщення з віссю напруги.

В подальшому, прямі гілки ВАХ наводилися у напівлогарифмічному масштабі $\lg I (U)$. Відповідно до [145], у випадку якщо кут нахилу отриманих прямих залежить від температури вимірювання, тобто реалізується термоактиваційний механізм зарядоперенесення через ГП, вони можуть бути описані залежністю:

$$I = I_s \exp(qU / AkT_g), \quad (2.25)$$

де I – струм, що проходить через ГП;

I_s – струм насичення;

U – напруга зміщення прикладена до структури;

A – коефіцієнт ідеальності ГП;

k – стала Больцмана;

T_g – температура вимірювання.

В свою чергу струм насичення може бути знайдений з виразу:

$$I_s = I_{0s} \exp(qU_{k0} / AkT_g), \quad (2.26)$$

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

Величина коефіцієнту ідеальності A у виразах (2.25), (2.26) визначається механізмом проходження струму через ГП. Якщо реалізується дифузійний механізм $A = 2$, емісійний $A = 1$, рекомбінаційний - $1 < A < 2$, тунельний – $1,3 < A < 2$.

У випадку нетеплових механізмів струмоперенесення через ГП пряма гілка ВАХ описується виразом [145]:

$$I = I_s \exp(\alpha U), \quad (2.27)$$

де

$$I_s = I_{0s} \exp(\beta T_g), \quad (2.28)$$

тут I_{0s} , α , β – константи, які не залежать від U та T_g .

Для визначення основних електрофізичних параметрів гетеросистем температурно-залежні ділянки ВАХ лініаризувалися у координатах $\lg I_s - 1/T$ в той час як температурно-незалежні – у координатах $\lg I_s - T$. У подальшому з використанням співвідношень (2.26-2.28) з отриманих прямих за їх нахилом та відрізками, які відсікалися на вісі струмів, знаходилися конкретні значення сталих A , U_{k0} , α і β .

Висновки до розділу 2

1. У відповідності до мети дисертаційної роботи, для нанесення плівок ZnS та отримання ГП *n-ZnS/p-CdTe* нами був використаний метод термічного випаровування у КЗО. Цей метод забезпечує високу кристалічну якість плівок, їх хімічну чистоту та склад близький до стехіометричного.

2. При дослідженні кристалічної будови, структурно-фазового стану та субструктурних характеристик плівок сульфїду цинку та ГП на його основі використовувались наступні методи:

- скануюча електронна та лазерна мікроскопія (визначення морфології поверхні, механізмів росту, середнього розміру кристалітів, шорсткості поверхні та товщини плівок);
- рентгенографія (дослідження структурно-фазового стану плівок, розрахунок розміру ОКР та рівня мікрореформацій, концентрації ДП та дислокацій тощо).

3. Для вивчення елементного складу, стехіометрії та прецизійного визначення товщини плівок ZnS на неорієнтованих підкладках, отриманих в різних фізико-технологічних умовах, використовувались:

- резерфордівське зворотне розсіювання протонів та іонів гелію;
- енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз.

4. Оптичні властивості плівок ZnS вимірювалися методом спектрофотометрії.

5. Значення енергії залягання локалізованих станів у ЗЗ матеріалу знаходилися за допомогою низькотемпературних досліджень спектрів фотолюмінісценції плівок в області довжин хвиль $\lambda = 350\text{--}700$ нм. Уточнення цих даних проводилось шляхом аналізу ВАХ в режимі СОПЗ та дослідження температурних залежностей провідності зразків.

6. Розрахунок ансамблю ТД в монокристалах та плівках ZnS проводився з використанням квазіхімічного формалізму в програмному середовищі Maple.

7. Особливості струмоперенесення у ГП *n-ZnS/p-CdTe* визначалися шляхом аналізу темнових ВАХ, знятих при різних температурах вимірювання.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnS ОТРИМАНИХ КОНДЕНСАЦІЄЮ У КВАЗІЗАМКНЕНОМУ ОБ'ЄМІ

3.1. Морфологія поверхні та шорсткість плівок ZnS [182, 183]

З аналізу літературних даних відомо [54, 64-69, 112], що морфологія поверхні, структурні, оптичні, електрофізичні властивості та стехіометрія плівок сульфїду цинку визначаються в основному фізико-технологічними параметрами їх конденсації. Найбільш вагомими з цих параметрів є температури випаровування T_e та осадження T_s . Тому у цьому розділі та у подальшому будемо розглядати вплив саме цих температур на фізичні властивості плівок ZnS отриманих у КЗО.

Дослідження морфології поверхні та структури конденсатів показали, що плівки ZnS в інтервалі температур осадження $T_s > 373$ К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки. При більш низьких температурах підкладки отримати якісні плівки ZnS не вдалося.

Механізм росту шарів ZnS слабо відрізнявся від механізму росту інших плівок сполук A_2B_6 таких як CdTe і ZnTe, що мають меншу температуру плавлення [183]. При низьких температурах підкладки $T_s < 720$ К спостерігався пошаровий ріст плівок сульфїду цинку. Це відбувалося внаслідок вторинного зародкоутворення у процесі їх конденсації. Як результат, зерна набували форму близьку до рівноосної, зростання розміру зерен при збільшенні товщини плівок не спостерігалось (рис.3.1, а). В результаті плівки являли собою конгломерат зерен розташованих одне над одним. Підвищення T_s приводило до зміни механізму росту плівок від пошарового до стовпчастого (рис.3.1, б), але це відбувалося при температурах підкладки значно більших ніж при нанесенні шарів інших халькогенідів.

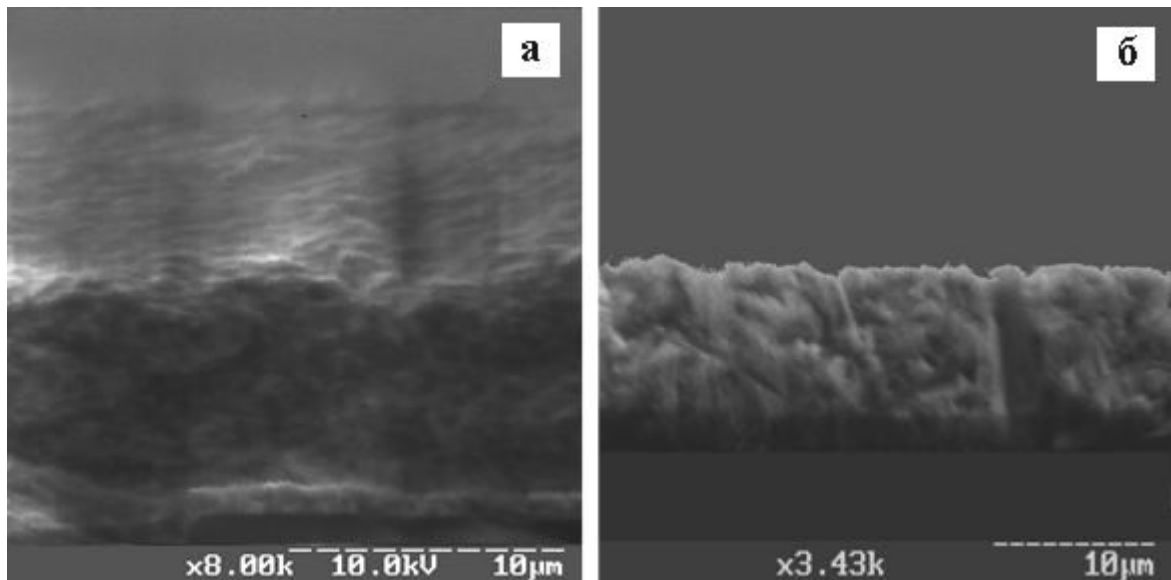


Рис.3.1. Фрактограми плівок ZnS отриманих при $T_e = 1173$ К; $T_S = 373$ К (а) та $T_e = 1173$ К; $T_S = 873$ К (б)

Зміна механізму росту плівок звичайно спостерігалася при температурах конденсації, які були більшими за $1/3$ температури плавлення ZnS ($T_{пл} \approx 2093$ К), однак ця температура залежала також від температури випарника.

Як видно з рис. 3.2, розмір зерен у шарах визначається фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО та товщиною плівки. При зростанні T_S їх середній розмір в площині плівок зростає від $D_g = 0,1$ мкм до 1-3 мкм при $l \sim 10$ мкм. Особливо помітне збільшення розміру зерна мало місце при $T_S > 700$ К, це обумовлено зміною режиму перенесення пари матеріалу від випарника до підкладки від молекулярного до газодинамічного та швидким зменшенням її пересичення при осадженні плівок халькогеніду у КЗО у високотемпературній області. При цьому при однакових режимах конденсації та товщині, плівки ZnS мають менші розміри кристалітів ніж шари CdTe та ZnTe [157, 184]. Це, очевидно, пов'язано з більшою температурою плавлення сульфїду цинку порівняно з телуридами кадмію і цинку ($T_{пл} = 1371$ К та 1573 К відповідно) та різницею тисків цих сполук при однакових температурах випаровування матеріалу, що приводить до збільшення пересичення пари ZnS при подібних умовах конденсації.

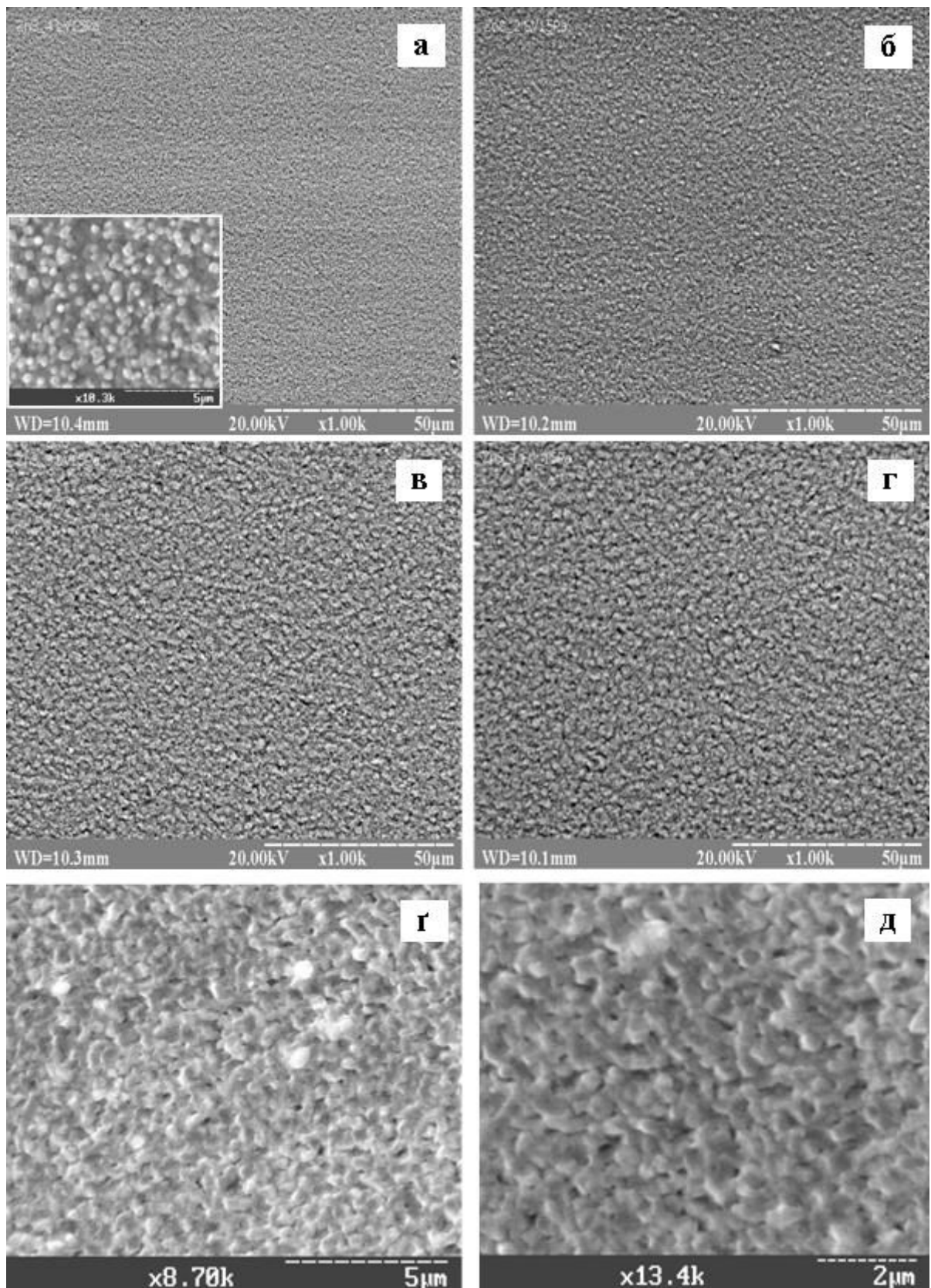


Рис. 3.2. Мікроструктура поверхні плівок ZnS ($l \sim 10$ мкм; $T_e = 1173$ К; $M = 1000$), отриманих при різних температурах підкладки T_S : 473 К (а); 573 К (б); 773 К (в); 973 К (г); при різних збільшеннях: $M = 8700$ (г); $M = 13400$ (д) ($T_S = 473$ К)

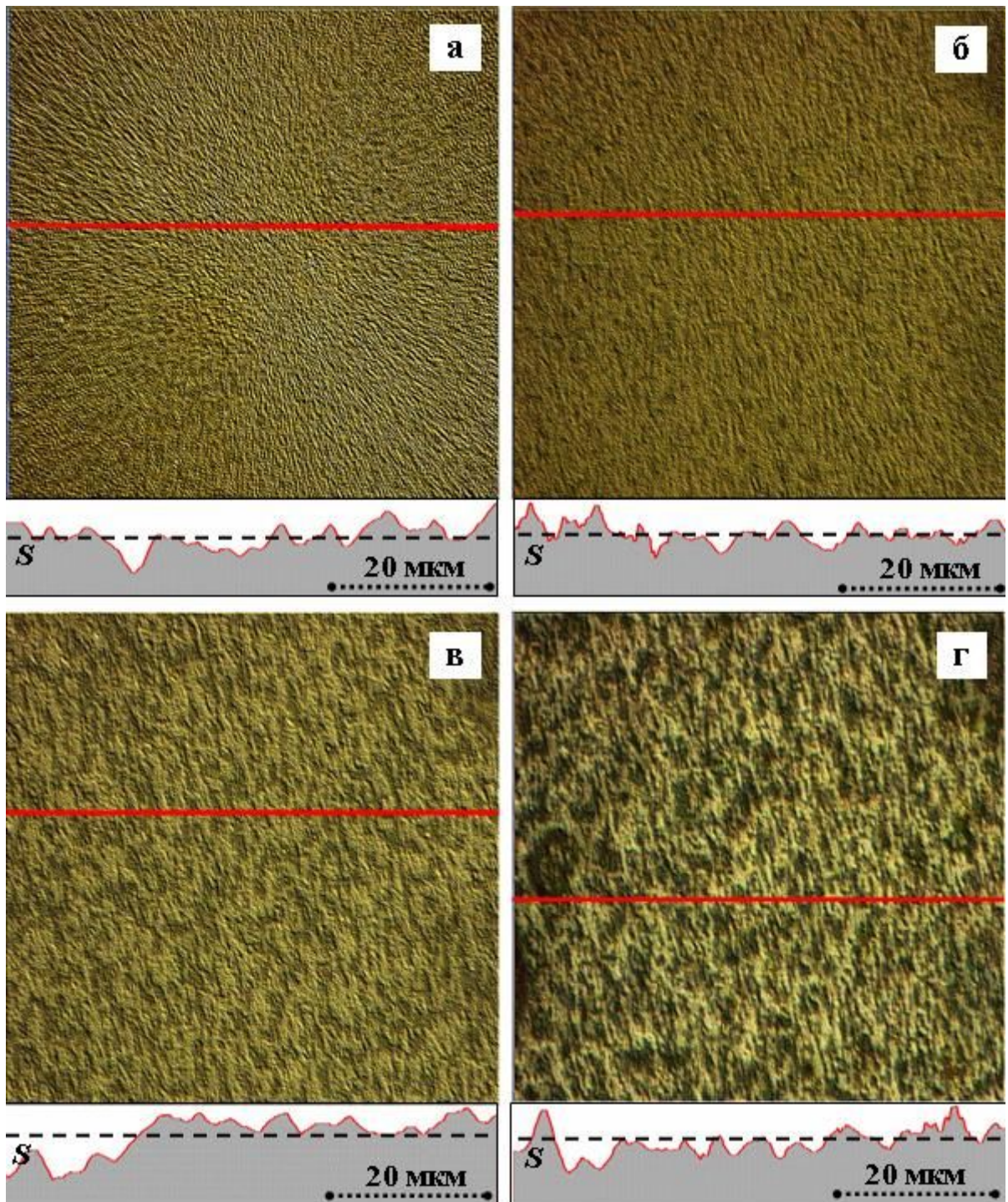
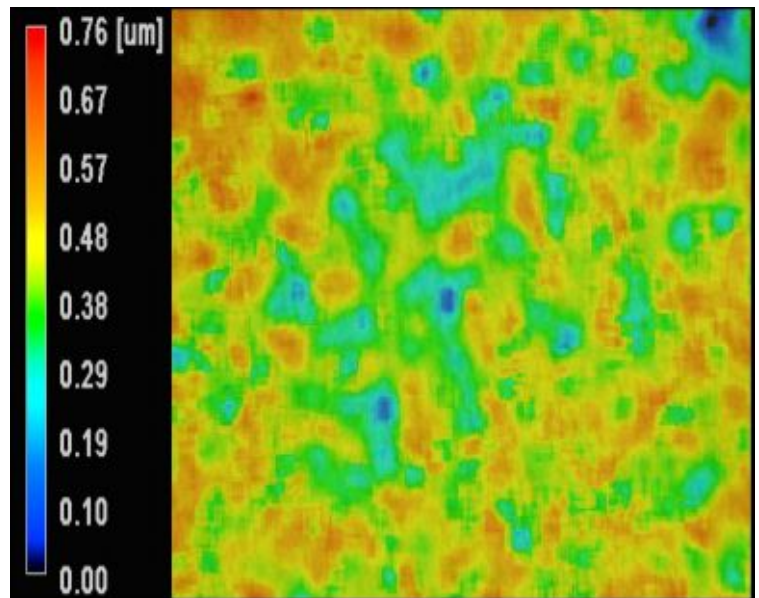


Рис. 3.3. Оптичні мікрофотографії поверхні плівок ZnS та відповідні ділянки профілю їх поверхні: ($l \sim 3$ мкм; $T_e = 1273$ К; $M = 500$) T_s : 423 К (а); 643 К (б); 753 К (в); 863 К (г)

Дослідження морфології поверхні плівок ZnS показало, що збільшення температури конденсації супроводжується зростанням висоти рельєфу шарів та відповідно їх поверхневої шорсткості. Типові оптичні мікрофотографії поверхні конденсатів та відповідні профілограми їх поверхні наведені на рис.3.3.

Поверхнева шорсткість плівок (зміна рельєфу їх поверхні) оцінювалася також за допомогою кольорової конфокальної лазерної скануючої мікроскопії (CLSCM – Color Laser Scanning Confocal Microscopy)



(рис.3.4).

Рис.3.4. Типова кольорова топограма

На наведеному рисунку поверхні плівки ZnS ($l \sim 3$ мкм; $T_e = 1273$ К; синім кольором позначені $T_s = 643$ К) найнижчі ділянки рельєфу поверхні, червоним найвищі. Це дозволяє наглядно представити зміну шорсткості плівки по їх поверхні. Добре видно, що максимальна висота пірамідального рельєфу обумовленого присутністю кристалітів, для плівки отриманої при $T_s = 643$ К, складає $\sim 0,2-0,6$ мкм.

Для кількісної оцінки шорсткості плівок за профілограмами проводився розрахунок середнього арифметичного відхилення їх профілю R_a від середньої лінії S (див.рис.3.3). Визначення параметра R_a показало, що при збільшенні температури підкладки від $T_s = 423$ К до 863 К, шорсткість поверхні зростає від $R_a \approx 62$ нм до 147 нм при $l \sim 3$ мкм. Залежність середнього арифметичного відхилення профілю R_a плівок ZnS від T_s наведена на рис. 3.5.

На рисунку можна виділити дві області температур з різною залежністю R_a від T_S . Їх існування можна пояснити ймовірною зміною механізму росту шарів ZnS при $T_S > 650-700$ К. Більш різке зростання середнього арифметичного відхилення профілю R_a поверхні шарів відбувається в області температур осадження, де зростає ймовірність росту плівок за стовпчастим механізмом.

Ці дані добре корелюють з дослідженнями морфології плівок проведеними за допомогою скануючої електронної мікроскопії (див. вище).

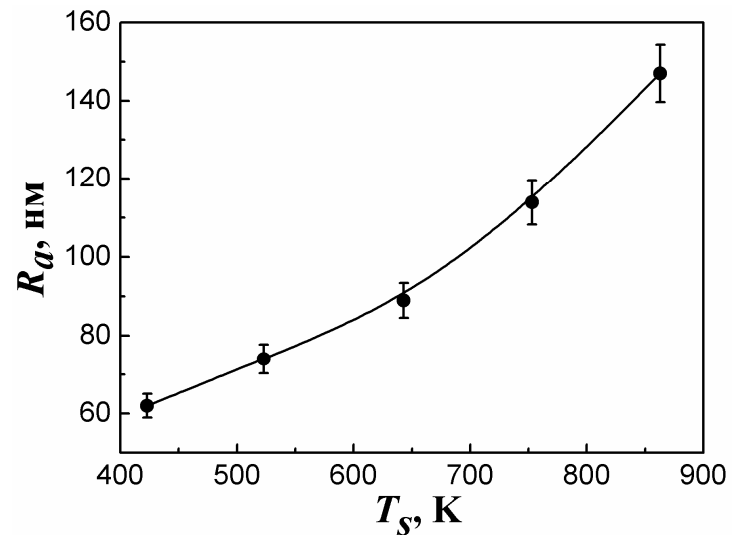


Рис. 3.5. Залежність середнього арифметичного відхилення профілю R_a плівок від T_S

3.2. Структурні та субструктурні властивості плівок ZnS [182, 183]

Аналіз рентгенограм показав, що плівки ZnS одержані у інтервалі температур $373 < T_S < 573$ К мають кубічну структуру. Гексагональна фаза в цих конденсатах рентгенографічно не виявляється (рис. 3.6, а). Слід відзначити, що шихта, яка використовувалася при випаровуванні була двофазною з суттєвим переважанням вюрциту (рис. 3.6, б). Як правило, на дифрактограмах реєструються відбивання від площин (111), (311), (222), (331) кубічної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків є піки (111), що свідчить про наявність у плівках яскраво вираженої текстури.

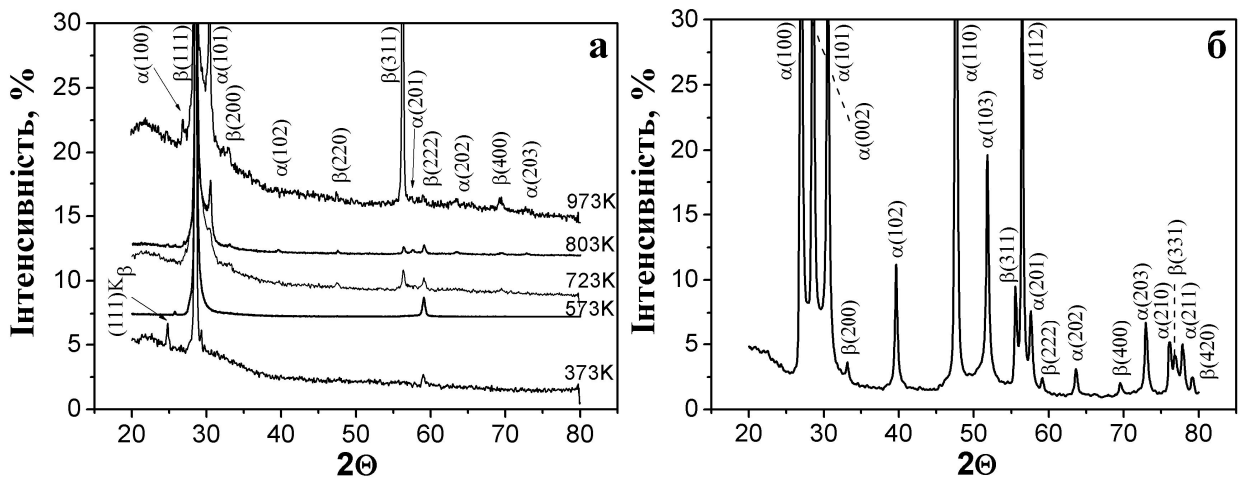


Рис. 3.6. Дифрактограми від плівок ZnS отриманих при різних температурах конденсації T_S (а) та шихти (б)

При $T_S > 573$ К в плівках ZnS з'являються сліди гексагональної фази, кількість якої дещо збільшується при зростанні T_S (рис. 3.6, а). В основному на дифрактограмах фіксуються відбивання лише від площини (101) вюрциту, що свідчить про присутність текстури і у цієї фази. Отже, високотемпературні конденсати сульфиду цинку є двофазними. Відмітимо, що у масивних зразках гексагональна фаза є стабільною вище 1297 К.

Детальний аналіз фазового складу плівок ZnS наведений у таблиці 3.1. Отримані результати добре узгоджується з даними розрахунків енергій утворення поліморфних фаз у сполуках A_2B_6 [32] згідно з якими стійкість структури цинкової обманки зростає у ряду CdS-ZnS-CdSe-ZnSe-CdTe-ZnTe. Тому в плівках ZnS ($\Delta u_{сф-в} = 0$, де $u_{сф-в}$ – енергія фазового переходу [185]) існування нестабільної гексагональної фази достатньо ймовірно.

Як показали дослідження з використанням високороздільної електронної мікроскопії плівок CdTe [186] 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 ABCABC характерної для сфалериту, до двошарової АВАВАВ викликає утворення вюрциту. В результаті виникає кубічна матриця з великою кількістю ДП та прошарків гексагональної фази, яка особливим чином ($[110]_{сф} \parallel [110]_{вюр}$, $([111]_{сф} \parallel [001]_{вюр})$) спряжена з сфалеритною. Це ускладнює виявлення вюрцитної фази рентгенівськими методами [187].

Про шарувату будову вивчених плівок ZnS непрямо свідчать результати визначення середніх розмірів ОКР у конденсатах за методом Холла. Воно проводилося за уширенням дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази. Типові графіки Холла наведені на рис.3.7.

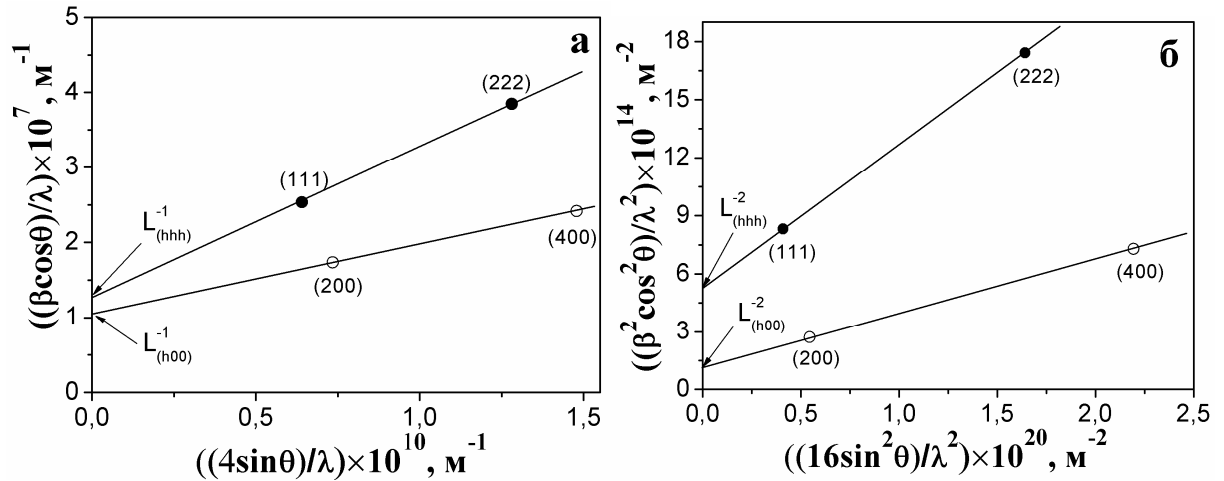


Рис. 3.7. Графіки Холла побудовані за дифрактограмою від плівки ZnS, отриманої при $T_s = 723$ К, апроксимації за Гаусом (а) та Коші (б)

Як видно з цього рисунку точки побудовані за відбиваннями від площин з (hhh) та (h00) лежать на двох різних прямих, які у більшості випадків мають близький кут нахилу до осі x . Це може бути пояснено присутністю у плівках ДП, які і обумовлюють додаткове уширення рентгенівських ліній. У подальшому дозволило розрахувати їх концентрацію.

Відомо, що перетин прямої на графіку Холла з віссю y дозволяє визначити розмір ОКР у напрямку перпендикулярному до сімейства площин, а кут нахилу прямої до осі x - рівень мікрдеформацій у плівках [167]. Відповідні значення L та ϵ наведені у таблиці 3.2. Більш високу точність визначення розмірів ОКР та рівня мікрдеформацій ніж класичний метод апроксимації Холла, дає метод, що базується на поданні рентгенівської лінії потрібною згортокою функцій. Відповідні результати також наведені у таблиці 3.2.

Характеристики субструктури плівок ZnS

T_s , К	(hkl)	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$			α' , %
		апроксимація		Згортка	апроксимація		Згортка	
		Гаус	Коші		Гаус	Коші		
шихта	(111)-(222)	46,7	36,5	59,0	0,26	0,66	1,24	1,22
	(200)-(400)	106,8	130,2	139,9	0,97	1,12	0,99	
373	(111)-(222)	30,9	36,2	37,1	1,65	1,87	1,05	-
	(200)-(400)	-	-	-	-	-	-	
473	(111)-(222)	46,1	39,8	39,5	0,36	0,48	0,32	-
	(200)-(400)	-	-	-	-	-	-	
573	(111)-(222)	63,9	48,5	54,0	2,59	3,13	2,72	-
	(200)-(400)	-	-	-	-	-	-	
723	(111)-(222)	62,8	43,4	46,0	2,05	2,72	2,27	0,02
	(200)-(400)	63,9	47,1	46,3	2,33	1,96	2,46	
803	(111)-(222)	52,0	37,8	39,4	1,93	2,72	2,21	0,38
	(200)-(400)	57,1	48,2	46,7	1,46	2,34	1,84	
973	(111)-(222)	35,4	33,8	33,4	0,48	1,25	0,83	1,51
	(200)-(400)	74,1	71,4	70,7	0,51	0,76	0,45	

Як видно з таблиці параметри субструктури плівок одержані з використанням апроксимацій Коші та Гауса досить добре корелюють між собою. Розміри ОКР та значення рівня мікродеформацій знайдені методом потрійної згортки у більшості випадків є проміжними між цими даними як і повинно бути з теорії. Це свідчить про достовірність даних про субструктуру плівок ZnS отриманих із аналізу розширення рентгенівських ліній.

Відповідна графічна залежність розмірів ОКР та рівня мікродеформацій від температури конденсації плівок представлена на рис. 3.8.

Характерним при визначенні розмірів ОКР трьома різними способами є те, що розраховані значення $L_{(h00)} > L_{(hhh)}$. Можливі два пояснення цього факту: або ОКР дійсно є нерівноосними, їх розміри у напрямку [111] є меншими ніж у напрямку [200]; або ОКР є рівноосними, але свій вклад в уширення ліній, що відповідають відбиванню від площин з (hhh) вносять ДП.

Розглянемо більш докладно перше припущення. Як встановлено в результаті досліджень, розміри ОКР є суттєво меншими розмірів зерен, що спостерігаються металографічно. На нашу думку, ці розміри в напрямку [111] обмежуються ДП та включеннями гексагональної фази в кубічній матриці, а самі ОКР мають форму близьку до циліндричної.

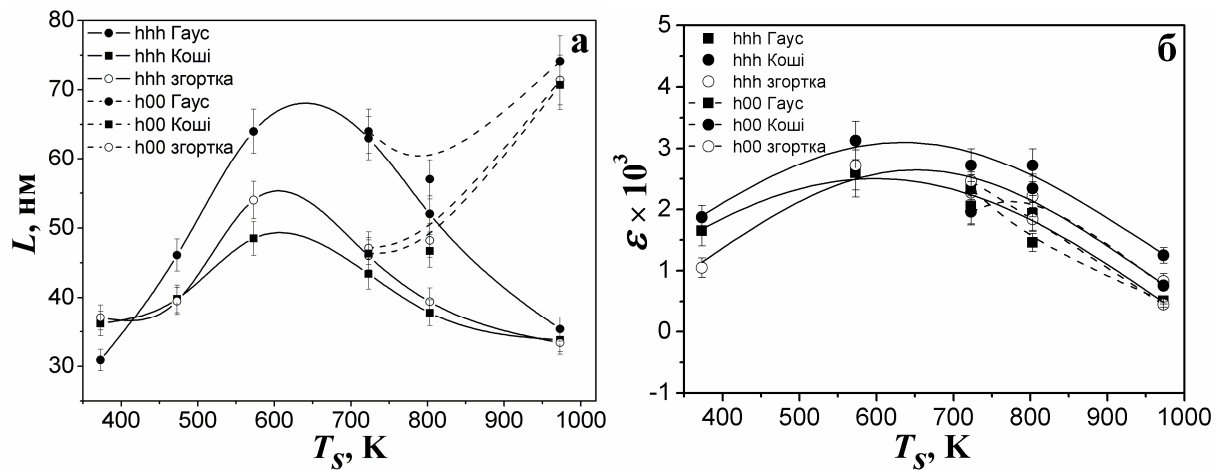


Рис. 3.8. Вплив температури підкладки T_S на розмір ОКР (а) та рівень мікродеформацій (б) плівок ZnS розраховані за різними методиками

При цьому висота циліндра $L_{(hhh)}$ менша за його діаметр. Оскільки напрямок [200] складає з напрямком [111] кут $54^{\circ}44'$, а розміри ОКР у напрямку [111] відомі, можна оцінити середній діаметр циліндричних зерен. За розрахунками він складає $L = 75-115$ нм.

Якщо вважати, що ОКР є рівноосними, а додаткове уширення ліній (111) та (222) пов'язане з присутністю ДП, можна розрахувати концентрацію сумарної кількості деформаційних та ростових дефектів за виразом (2.10).

Відповідні результати розрахунків наведені вище у таблиці 3.2. Видно, що концентрація ДП у двофазних плівках збільшується при зростанні температури підкладки від 0,02% ($T_S = 723$ К) до 1,51% ($T_S = 973$ К). Велика кількість ДП (1,22%) спостерігається також у шихті. Отримані результати добре корелюють з даними рентгенівського аналізу, який свідчить про збільшення концентрації вюрцитної фази у плівках при зростанні T_S і про переважання кількості гексагональної фази порівняно з кубічною у шихті.

Таким чином, обидва розглянуті вище припущення приводять до висновку про присутність ДП та особливим чином орієнтованих прошарків гексагональної фази у сфалеритних плівках. Запропонована модель добре пояснює залежність розмірів ОКР від T_S (рис.3.8, а). Дійсно, у однофазних плівках середній розмір ОКР $L_{(hhh)}$ збільшується від 30-35 нм до 50-65 нм при

зростанні T_S від 373 до 573 К, що пояснюється наближенням умов конденсації до термодинамічно рівноважних. Однак у двофазних шарах ZnS розмір кристалітів у напрямку [111] зменшується внаслідок зростання кількості ДП та прошарків вюрцитної фази у зразках. При цьому продовжує спостерігатися тенденція до збільшення розмірів кристалітів у напрямку [200].

Отримані нами значення розмірів ОКР $L_{(hhh)} = 33-59$ нм (за даними методики потрібної згортки, як найбільш точної) добре корелюють з наведеними у роботі [68], де теж досліджувалися плівки ZnS осаджені у замкненому об'ємі. Автори також спостерігали зростання розмірів ОКР $L_{(111)}$ від 9,5 нм до 48,4 нм при збільшенні T_S від 473 до 573 К, з подальшим їх зменшенням до 5,2 нм при 623 К. Необхідно відмітити, що значення розмірів ОКР наведені у цій роботі є завищеними оскільки автори не розділяли вклади у розширення дифракційних ліній внаслідок малих розмірів блоків та присутності мікрдеформацій, а користувалися законом Дебая-Шерера. Використання цього закону для плівок ZnS, що досліджувалися нами, показало, що розміри ОКР в них є у 1,5-2 рази більшими ніж у шарах одержаних у [68].

За відомими значеннями мікрдеформацій нами був розрахований рівень мікронапружень у плівках ZnS. При цьому використовувалося значення модуля Юнга $E = 75$ ГПа. Встановлено, що мікронапруження у зразках лежать в інтервалі $\sigma_G = 34-200$ МПа (табл. 3.2). Максимальні значення $\sigma_G = 204$ МПа виявилися удвічі меншими за величиною, ніж отримані у [68] ($\sigma_G = 541$ МПа) за зміною періоду ґратки матеріалу у плівковому та масивному стані. Таким чином, результати досліджень субструктури плівок ZnS свідчать про їх більшу структурну досконалість порівняно з шарами отриманими подібним методом у [68]. Відомо, що субграниці блоків різних матеріалів утворюються дислокаціями, розташованими по їх межах, одночасно дислокації, розташовані в об'ємі блоку, приводять до виникнення мікрдеформацій. Це дозволяє зробити

оцінку середньої густини дислокацій у конденсатах ZnS за величиною мікрореформацій ε та розмірами ОКР L .

Результати розрахунків концентрації дислокацій на межах ОКР, в їх об'ємі та повної, наведені у таблиці 3.3. Як видно з таблиці, плівки ZnS мають достатньо низьку концентрацію дислокацій. Так в роботі [68] дана концентрація в плівках халькогеніду досягала значень $\rho = 1,28\text{--}35,5 \cdot 10^{15}$ лін/м², що майже на два порядки більше ніж в отриманих нами.

Слід зазначити, що дислокації у сполуках A_2B_6 , будучі електрично активними, виступають ефективним рекомбінаційним центром [2], що призводить до суттєвого зменшення часу життя носіїв струму у матеріалі, що в свою чергу погіршує експлуатаційні характеристики приладів на їх основі.

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у шарах ZnS аксіальну текстуру росту [111], досконалість якої визначається режимами одержання плівок та зростає при збільшенні їх товщини.

Таблиця 3.3

Розміри мікронапружень та густини дислокацій у плівках ZnS

T_s , К	(hkl)	σ_0 , МПа	$\rho_{L(111)} \cdot 10^{14}$, лін/м ²	$\rho_{L(200)} \cdot 10^{14}$, лін/м ²	$\rho_{\alpha(111)} \cdot 10^{13}$, лін/м ²	$\rho_{\alpha(200)} \cdot 10^{13}$, лін/м ²	$\rho_{(111)} \cdot 10^{13}$, лін/м ²	$\rho_{(200)} \cdot 10^{13}$, лін/м ²
шихта	(111)-(222)	93	8,6	-	19,8	-	23,3	-
	(200)-(400)	74	-	1,5	-	16,9	-	9,1
373	(111)-(222)	79	21,8	-	14,2	-	31,4	-
	(200)-(400)	-	-	-	-	-	-	-
473	(111)-(222)	24	19,2	-	1,3	-	8,9	-
	(200)-(400)	-	-	-	-	-	-	-
573	(111)-(222)	204	10,3	-	95,4	-	55,9	-
	(200)-(400)	-	-	-	-	-	-	-
723	(111)-(222)	170	14,2	-	66,4	-	54,7	-
	(200)-(400)	185	-	14,0	-	10,4	-	68,0
803	(111)-(222)	166	19,3	-	62,9	-	62,2	-
	(200)-(400)	138	-	13,8	-	58,2	-	50,5
973	(111)-(222)	62	26,9	-	8,9	-	27,6	-
	(200)-(400)	34	-	6,0	-	3,5	-	8,2

Відповідні залежності орієнтаційного фактору плівок однакової товщини від температури їх нанесення наведені на рис.3.9. Слід відмітити, що аксіальна текстура росту [111] у сфалеритних плівках сполук A_2B_6 є традиційною і спостерігається в конденсатах нанесених різними методами [101].

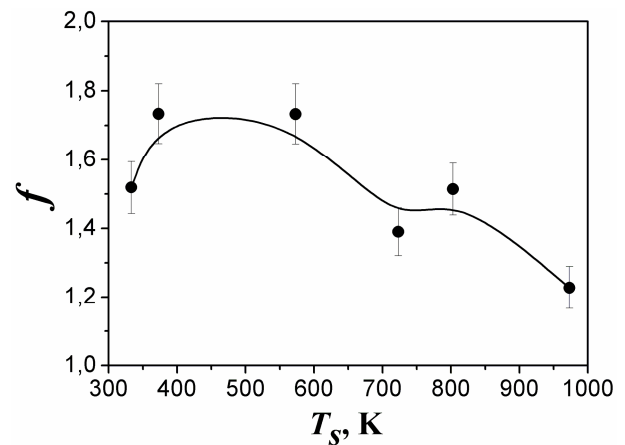


Рис. 3.9. Орієнтаційний фактор

f плівок ZnS отриманих при різних

Деяке зменшення f у шарах температурах підкладки T_S

ZnS отриманих при $T_S \sim 650-700$ K, пов'язане зі зміною механізму росту плівок від пошарового до стовпчастого у цьому діапазоні температур. При T_S близьких до критичних, вище яких конденсація шарів не відбувалася, зменшення текстурованості плівок обумовлене заміною текстури росту [111] на текстуру [220] та [311]. Необхідно відмітити, що подібні особливості зміни текстури при зміні режимів конденсації спостерігалися авторами [188] у плівках CdTe, одержаних методом сублімації у замкненому об'ємі.

При дослідженні конденсатів з яскраво вираженою текстурою [111], незважаючи на використання фільтрів, на дифрактограммах виявлялися рефлекси, які відповідали відбиванню K_β випромінювання від площини (111). Ці лінії можуть бути помилково прийняті за рефлекси від окисної або інших сторонніх фаз.

Період кристалічної ґратки двохкомпонентних напівпровідників є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окислення та ін., саме тому, його прецизійне вимірювання дає можливість вивчення цих процесів. Сталі ґратки ZnS знаходились, як за положенням $K_{\alpha 1}$ складової ліній, що спостерігалися на великих кутах, так і за допомогою екстраполяційного метода Нельсона-Рілі (рис.3.10).

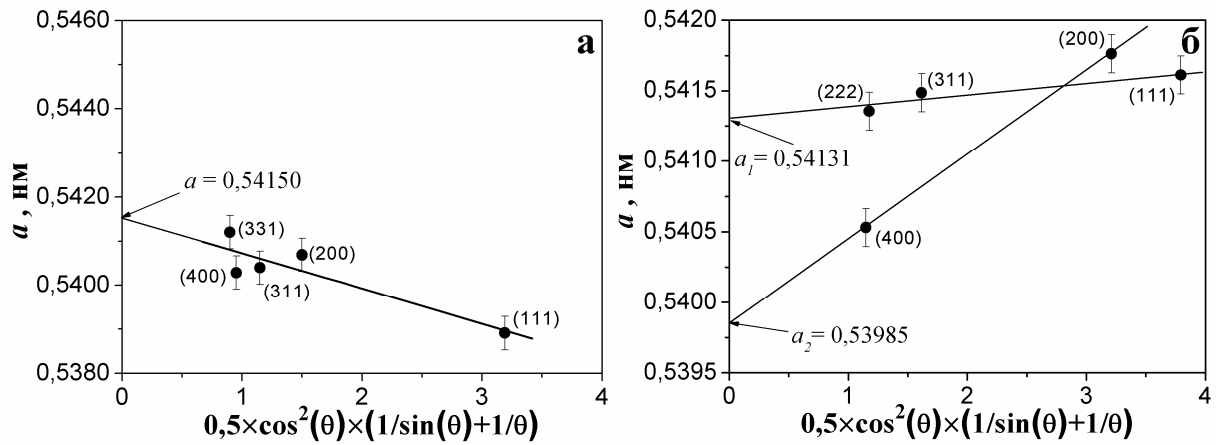


Рис. 3.10. Прецизійне визначення періоду ґратки кубічної фази плівок ZnS за методом Нельсона-Рілі: шихта (а); $T_s = 803$ К (б)

Однак, найбільш достовірними слід вважати значення періоду ґратки одержані екстраполяційним методом, точність розрахунку a та c за експериментальними даними у цьому випадку сягає 0,001 % [165].

Відповідні результати рентгенодіфрактометричного визначення сталих ґратки шихти, з якої проводилось випаровування, та плівок ZnS, отриманих при різних режимах конденсації для кубічної та гексагональної фаз наведені у таблицях 3.4 та 3.5. Необхідно відмітити, що особливості наведених залежностей зберігаються і у випадку використання сталих ґратки визначених безпосередньо за положенням рефлексів (222), (400) кубічної та (101), (203) гексагональної фаз.

Встановлено, що кубічна фаза шихти ZnS має період ґратки, який складає $a = 0,54165$ нм, в той час як сталі ґратки гексагональної фази набувають значень $a = 0,38215$ нм, $c = 0,62515$ нм. Період ґратки сфалеритної фази плівок змінюється в інтервалі $a = 0,54060$ - $0,54195$ нм. Ці значення добре узгоджуються з даними наведеними у JCPDS [162] для монокристалів сульфїду цинку ($a = 0,54060$ нм) та отриманими у [68] за рефлексом (111) для плівок ZnS ($a = 0,54090$ - $0,54280$ нм).

Необхідно відмітити, що у випадку високотемпературних конденсатів ZnS значення a (c) знайдені за кутами відбивань від різних кристалографічних площин при використанні методу Нельсона-Рілі апроксимувалися не однією (рис.3.10, а), а двома різними лініями (рис.3.10, б). Відповідні значення сталих ґратки наведені в таблицях 3.4 та 3.5.

Таблиця 3.4

Період ґратки плівок ZnS з кубічною фазою

T_s , К	a , нм			
	за рефлексом з (hkl)		метод Нельсона - Рілі	
			(111)-(222)	(200)-(400)
шихта	(222)	0,54070	0,54165	-
шихта	(400)	0,54040	-	-
373	(222)	0,54150	0,54195	-
473	(222)	0,54085	0,54060	-
573	(222)	0,54120	0,54190	-
723	(222)	0,54100	0,54170	-
723	(400)	0,54150	-	-
803	(222)	0,54135	0,54185	0,54105
803	(400)	0,54055	-	-
973	(400)	0,54055	0,54185	0,54220
$a = 0,54060$ нм			[162]	
$a = 0,5428-0,5409$ нм			[68]	

Таблиця 3.5

Період ґратки плівок ZnS з гексагональною фазою

T_s , К	a, c , нм				
	за рефлексом з (hkl)			метод Нельсона - Рілі	
				(111)-(222)	(200)-(400)
шихта	(101)	0,38185	0,62470	0,38215	0,62515
	(203)	0,38205	0,62500	-	-
373	гексагональна фаза не виявлена				
473	гексагональна фаза не виявлена				
573	(101)	0,38015	0,62195	-	-
723	(101)	0,38605	0,63160	-	-
803	(101)	0,38310	0,62670	0,38350	0,62745
803	(203)	0,38265	0,62605	0,38290	0,62645
973	(101)	0,38260	0,62590	-	-
$a = 0,3811$ нм, $c = 0,6234$ нм				[162]	

З нашої точки зору це свідчить про деформацію кристалічної ґратки матеріалу внаслідок утворення вакансій чи впровадження надлишкових атомів цинку (сірки) нестехіометричної сполуки у міжвузля. При цьому можлива самоорганізація надлишкових атомів компонент, як це спостерігалось авторами [189] у випадку легування ZnSe ізовалентними домішками.

Для гексагональної фази плівок ZnS отримані такі значення параметрів ґратки $a = 0,38015-0,38610$ нм та $c = 0,62195 - 0,63160$ нм ($c/a = 1,64-1,66$). Ці значення також досить добре корелюють з даними наведеними у JCPDS [162] $a = 0,38110$ нм; $c = 0,62340$ нм ($c/a = 1,64$).

3.3. Дослідження стехіометрії та елементного складу плівок ZnS [190 - 192]

Неконгруентність сублімації сульфїду цинку, суттєва різниця тисків пари компонентів Zn та S₂ призводить до порушення стехіометрії плівок даної сполуки [2, 101]. Це в свою чергу, впливає на ансамбль ТД, який в значній мірі визначає оптичні та електрофізичні властивості шарів ZnS. Крім цього, значний вплив на структурні властивості мають і різного роду домішки. Наприклад, присутність донорних домішок (Al, B, In, Ga) збільшує концентрацію ДП і стабілізує вюрцитну фазу ZnS. Акцепторні домішки (Cu, Ag) приводять до зворотного ефекту, стабілізуючи кубічну модифікацію. Домішки двовалентних металів діють по-різному: якщо їхнє введення збільшує ступінь іонності зв'язків (Mg, Cd, Hg, Fe, Co, Ni), стабілізується гексагональна модифікація; у випадку зростання ступеня ковалентності зв'язку (Be) відбувається стабілізація кубічної фази. До аналогічного ефекту приводять домішки Se, Te [2]. Це і обумовило актуальність дослідження стехіометрії та елементного складу плівок ZnS. Для цих досліджень були застосовані методики зворотного резерфордівського розсіювання заряджених частинок та рентгеноспектрального аналізу.

Характерні RBS-спектри розсіювання протонів отримані від плівок ZnS нанесених на ситалові підкладки в різних фізико-технологічних умовах наведені на рис.3.11, а. Вимірювання спектрів проводилося на прискорювачі №1 (див. розділ 2). В подальшому, з використанням програмного пакету, нами проводилася симуляція теоретичних RBS-спектрів та здійснювалася їх підгонка до експериментальних (рис.3.11, б).

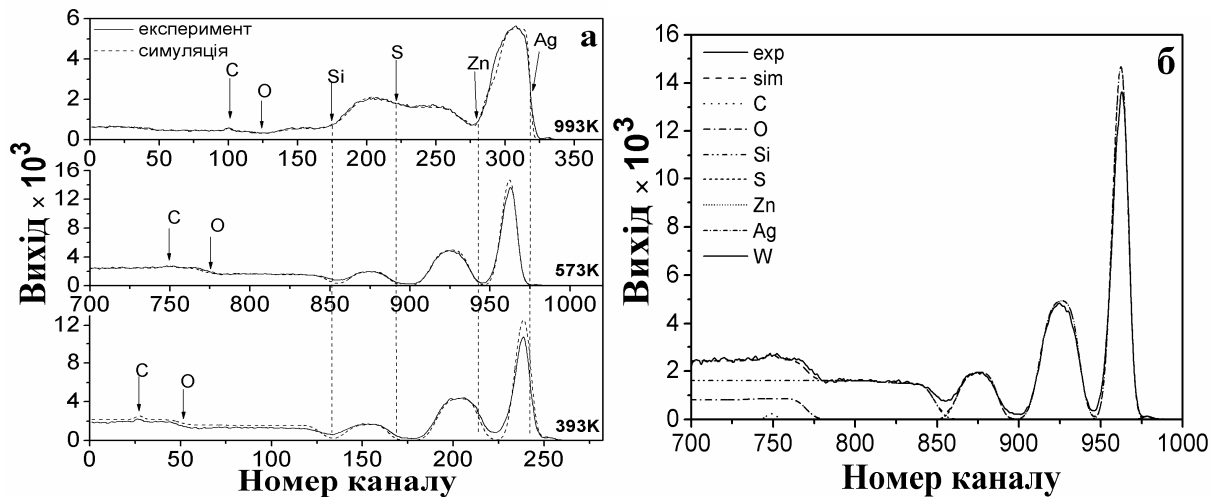


Рис. 3.11. Енергетичні спектри RBS протонів від структури Ag/ZnS/ситал (а) та приклад моделювання для зразка з $T_s = 573$ К (б). Стрілками вказані кінематичні межі парціальних спектрів від різних елементів

Ступінь відтворення експериментальних спектрів розсіювання протонів була дуже високою. Як видно з рисунку, свій внесок в RBS-спектри крім компонентів сполуки ZnS вносять елементи, які належать підкладці та зарядознімальному контакту (Ag).

В результаті обробки спектрів зворотного розсіювання заряджених частинок у плівках ZnS, біля підкладки був знайдений Si, атоми якого продифундували у халькогенід з ситалу при високих температурах конденсації. У незначній кількості на поверхні плівок також присутній W (~1-2%), що очевидно пов'язано з використанням випарника з цього матеріалу. Відомо, що метод RBS має підвищену чутливість до елементів з великим значенням атомного номеру – Z, тому вольфрам фіксується незважаючи на

дуже малу його концентрацію. Кисень знайдений тільки у приповерхневому шарі плівок, де у повітрі можливе утворення окисних фаз, наприклад ZnO, та біля підкладки, де знаходиться найбільш забруднений залишковими газами шар. Необхідно відмітити, що у плівках ZnS, отриманих методами піролізу та з хімічних розчинів кількість кисню розчиненого у халькогеніді може сягати 3-8 ат. % і такі плівки скоріше можна розглядати, як твердий розчин ZnS_xO_{1-x} або суміш ZnS, $Zn(OH)_2$ та ZnO [72]. У вакуумних конденсатах звичайно кількість кисню не перевищує 1-2 ат. %, що і фіксується експериментально. На поверхні досліджених плівок ZnS також знайдені сліди вуглецю (< 1 ат. %), але, як показали додаткові дослідження, цей матеріал потрапляє у зразки з масляного вакууму прискорювачів. Водень при моделюванні, звичайно використовується для врахування присутності у плівках пор, атомних вакансій та ін.

Аналіз RBS-спектрів дозволив також визначити товщину шарів напівпровідника та атомну концентрацію компонентів сполуки. За даними методу RBS товщина плівок сульфідів цинку спектри яких наведені на рис. 3.11, складає $l = 194, 178$ та 450 ± 5 нм у зразках осаджених при температурах підкладки $T_S = 393, 573$ та 993 К відповідно.

В ході досліджень було виявлено, що при товщині $l > 300$ нм відбувається перекриття парціальних піків Zn та S, що суттєво ускладнює подальшу обробку спектрів. Так у випадку тонких плівок ZnS ($l = 178$ та 194 нм) піки від цинку і сірки на спектрах добре розділяються, однак для більш товстих шарів ($l = 450$ нм) вони накладаються один на один.

За положенням максимумів парціальних піків було визначено усереднене за товщиною плівок відношення атомних концентрацій компонентів сполуки, тобто їх стехіометрію γ . Виявилось, що стехіометрія конденсатів визначається температурою підкладки T_S та залежить від товщини плівки. В залежності від цих параметрів вона змінювалася у діапазоні $\gamma = 0,79-1,07$; при цьому менше відхилення від стехіометричного складу мала плівка з товщиною 450 нм.

У випадку коли парціальні піки елементів на RBS-спектрах розділялися вдалося розрахувати концентрації компонентів сполуки у різних перерізах плівок та визначити зміну стехіометрії матеріалу за товщиною шару. При цьому вважалося, що конденсати є гомогенними за площею. Відповідна залежність наведена на рис. 3.12.

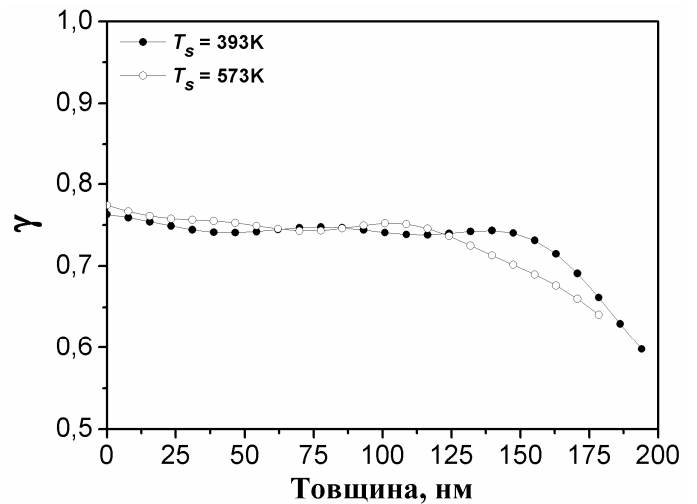


Рис. 3.12. Зміна стехіометрії плівок

ZnS за товщиною структури Ag/ZnS/ситал на рис. 3.12.

Як видно з рисунку, стехіометрія шарів дещо змінюється за товщиною, при цьому концентрація сірки збільшується у прошарку, що прилягає до підкладки. Це свідчить про неконгруентність випаровування сполуки ZnS у процесі нанесення плівок.

Аналогічні результати отримані нами при дослідженнях плівок ZnS на прискорювачах 2 та 3. У останньому з них, в якості первинного пучка використовуються іони гелію-4, що значно покращує чутливість детектування важких елементів у легкій матриці. Не зважаючи на меншу глибину зондування шарів, використання альфа-частинок підвищує розрізнення за глибиною та збільшує точністю визначення абсолютної концентрації домішки. Обидві методики (розсіювання протонів (прискорювачі №№ 1,2) та іонів гелію-4 (прискорювач № 3)) доповнюють одна одну і дозволяють одержати більш детальну інформацію про товщину шару ZnS, зміну його стехіометрії за глибиною та стан міжфазних границь.

Характерні RBS-спектри розсіювання іонів гелію-4 від плівок ZnS представлені на рис.3.13. Як видно з рисунків, свій внесок в спектри крім компонентів сполуки вносять елементи, які належать підкладці та струмознімальному контакту. Розрахункова товщина досліджених плівок сульфиду цинку у структурі Ag/ZnS/скло складає $l = 1,1; 1,8$ та $3,2$ мкм. Слід

зазначити, що при використанні іонів гелію-4 піки від компонентів сполуки перекривалися навіть при дослідженні тонких шарів ZnS. Результати дослідження хімічного складу структури Ag/ZnS/скло (плівки ZnS отримані при різних T_S) за товщиною, отримані за даними розсіювання іонів гелію-4 наведені у таблиці 3.6. Як видно з таблиці загальна картина присутності домішок у плівках сульфиду цинку для гелій-іонного RBS-розсіювання була схожою з результатами досліджень розсіювання протонів.

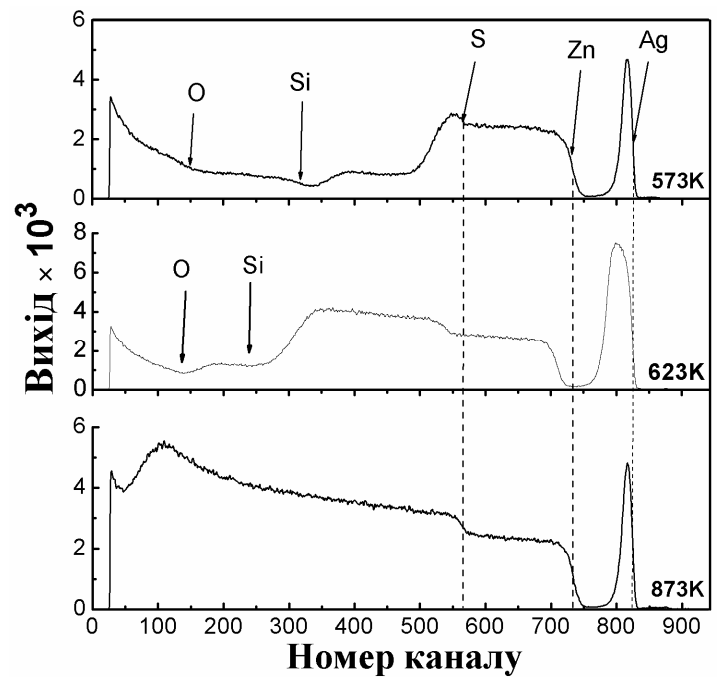


Рис. 3.13. Енергетичні спектри RBS іонів гелію-4 від структури Ag/ZnS/скло. Стрілками вказані кінематичні межі парціальних спектрів від різних елементів

Таблиця 3.6

Розподіл домішок за товщиною багат шарової системи Ag/ZnS/скло, в якій плівка сульфиду цинку отримана при $T_S = 873$ К

l, нм	C, ат. %							
	Ag	Ca	Si	Al	Mg	Na	O	H
104,7	73,0	0	0	0	0	0	0	0
166,5	17,2	0	0	0	0	0	0	1,1
219,0	1,2	0	0	0	0	0	6,7	5,6
250,4	0	0	0	0	0	0	1,7	1,0
399,2	0	0	0	0	0	0	0	1,1
763,8	0	0	0	0	0	0	0	0,2
1146,9	0	0	0	0	0	0	0	0,2
1534,2	0	0	0	0	0	0	0	0,2
1836,8	0	0	0	0	0	0	0	0,8
1989,6	0	0,4	0,1	0	0	0	7,7	0,7
2096,7	0	2,5	2,9	0	0	0	9,2	3,3
2350,8	0	2,3	12,3	0	0	0	10,9	10,8
2611,1	0	2,7	17,4	0	0	0	29,3	29,0
3534,0	0	3	25	1	1	10	60	0

У шарах ZnS окрім основних елементів біля підкладки знайдені домішки Si, Ca, Na, атоми яких продифундували у халькогенід зі скла при високих температурах конденсації T_S . У незначній кількості на поверхні плівок присутній W, що як вже вказувалося, пов'язано з використанням при нанесенні ZnS випарника із вольфраму. Кисень знайдений тільки у приповерхневому шарі плівки, де можливе утворення окисних фаз, наприклад ZnO та біля підкладки. На поверхні досліджених плівок ZnS також знайдені сліди вуглецю.

На рис. 3.14 наведений типовий розподіл концентрацій компонентів сполуки (Zn, S) за глибиною багатшарової структури Ag/ZnS/скло, одержаний методом RBS іонів гелію. Оскільки цей метод дає реальну картину розподілу концентрації елементів лише у разі їх гомогенного пошарового залягання і має розрізнення за глибиною близько 10-30 нм, то наведені нижче концентраційні профілі необхідно інтерпретувати з урахуванням реальної структури плівок та шорсткості поверхні зразків на межах ZnS-Ag і ZnS-скло. Тому картина розподілу концентрації цинку та сірки за глибиною є приблизною. Це пов'язано з тим, що ми не знаємо реальної густини сполуки і твердих розчинів, що можливо утворилися в об'ємі плівки (наприклад, з киснем) та в перехідних областях ZnS - Ag та ZnS-підкладка.

Значення величини «розмиття» профілів розподілу Zn і S у перехідному шарі Ag-ZnS (рис. 3.14) отримані з

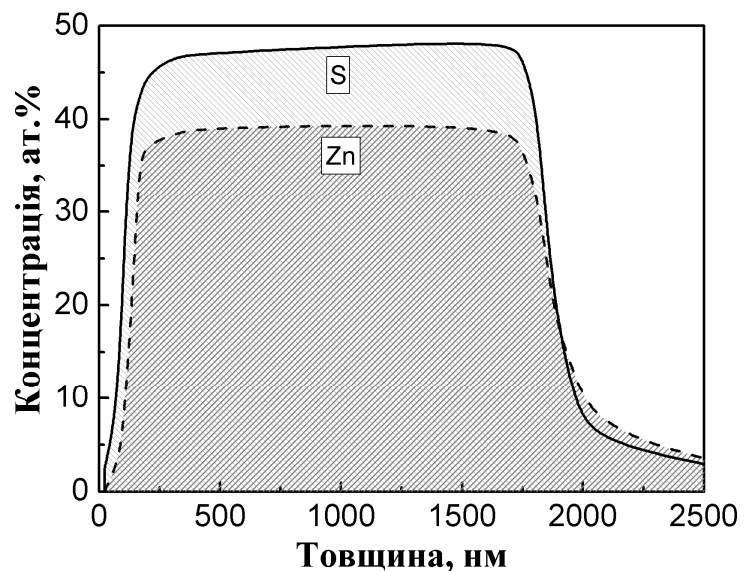


Рис. 3.14. Типовий ефективний розподіл концентрації компонентів сполуки за товщиною, одержані методом RBS іонів гелію-4

аналізу спектрів RBS кількісно і якісно узгоджуються з даними з вимірювання шорсткості поверхні плівок наведеними на рис. 3.5. У деяких випадках величина «розмиття» профілів розподілу Zn і S на міжфазній границі ZnS/Ag дещо перевищує значення параметра шорсткості R_a , що вказує на протікання дифузії Zn або S у шар срібла і відповідно срібла у плівку ZnS. Це пов'язано з нанесенням срібла на напівпровідникову плівку халькогеніду при підвищених температурах ($T_S = 473$ К).

Результати визначення усередненої за товщиною стехіометрії плівок ZnS отримані методом RBS на різних прискорювачах зведені у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Атомні концентрації Zn і S та їх відношення γ у плівках ZnS в залежності від T_S

T_S , К	T_e , К	l , мкм	Прискорювач №1			Прискорювач №2			Прискорювач №3		
			C_{Zn} , at. %	C_S , at. %	γ	C_{Zn} , at. %	C_S , at. %	γ	C_{Zn} , at. %	C_S , at. %	γ
393	1273	0,178	39,0	49,0	0,79	-	-	-	-	-	-
573	1273	0,194	39,5	49,0	0,81	-	-	-	-	-	-
573	1373	1,100	-	-	-	37,51	44,72	0,84	39,39	46,96	0,88
623	1373	1,800	-	-	-	50,57	49,43	1,02	53,10	51,90	1,07
873	1373	3,200	-	-	-	46,83	51,45	0,95	49,50	48,90	1,01
993	1273	0,450	50,3	47,2	1,07	-	-	-	-	-	-

Відносна похибка визначення елементного складу шарів ZnS цим методом не перевищує 2-4 % [160]. При порівнянні результатів отриманих на різних прискорювачах видно, що в межах експериментальної похибки ці дані узгоджуються між собою.

З таблиці видно, що при підвищенні температури осадження та збільшенні товщини плівок ZnS спостерігається покращення їх стехіометрії. Подібні результати отримані у роботі [68] для плівок нанесених методом КЗО. У цьому дослідженні було встановлено, що відношення γ зростає від 0,88 до 1,19 при збільшенні T_S від 473 до 623 К.

Отримані значення відношення концентрацій компонентів сполуки ($\gamma \sim 0,79-0,81$) у тонких плівках сульфїду нанесених при $T_S = 393-623$ К є дещо неочікуваними. За цими даними плівки ZnS повинні бути двофазними з надлишком сірки. Однак це суперечить результатам рентгеноструктурного аналізу та оптичної і растрової мікроскопії. Цими методами преципітати сірки у плівках не виявляються. За даними інших досліджень плівок ZnS де використовувався метод RBS, відношення атомних концентрацій компонент у шарах складає $\gamma \sim 0,91$ [27], 1,02 [93] та 1,22 [92], тобто в конденсатах у основному фіксується надлишок цинку, що добре узгоджується з даними теоретичної фазової діаграми ZnS [7]. В роботах [61, 89, 96], де досліджені плівки ZnS, нанесені хімічними методами, автори методом EDAX отримали результати подібні нашим – $\gamma \sim 0,71-0,81$.

Отримані вище результати в подальшому були уточнені нами з використанням інших методів дослідження елементного складу та стехіометрії матеріалу плівок, зокрема, енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу [158].

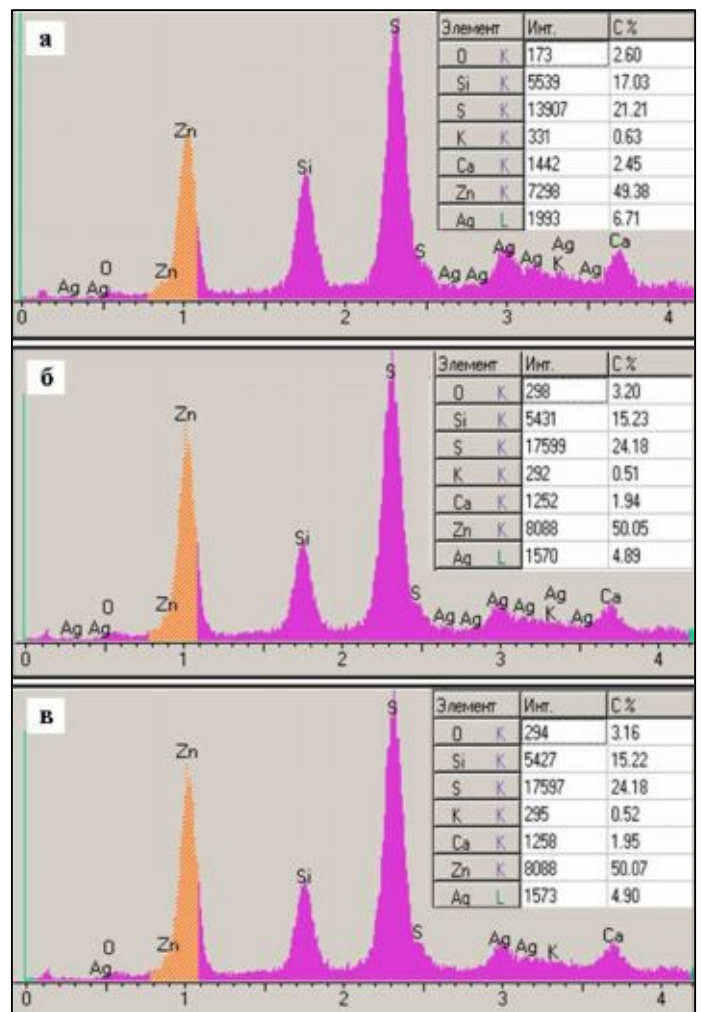


Рис. 3.15. Фрагменти характеристичних рентгенівських спектрів від плівок ZnS, отриманих при різних температурах підкладки ($l \sim 1$ мкм; $T_e = 1273$ К): $T_S = 473$ К (а), $T_S = 813$ К (б), $T_S = 973$ К (в)

На рис.3.15 наведені типові характеристичні рентгенівські спектри від плівкової системи Ag/ZnS/скло. Наряду з лініями від цинку, сірки та срібла на спектрах спостерігаються лінії від Si, O, Ca, K, які належать матеріалу підкладки. Це пов'язано з малою товщиною досліджених плівок порівняно з глибиною генерації рентгенівського випромінювання. Лінії Na, який є однією з основних складових скляної підкладки, співпадають з лініями інших елементів і тому на спектрах не виявляються.

В подальшому, одержані спектри, були використані для визначення атомних концентрацій компонентів сполуки, які наведені у табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Результати дослідження стехіометрії методом EDAX для плівок ZnS отриманих при різних температурах осадження

T_s , К	T_e , К	C_{Zn} , wt. %	C_S , wt. %	C_{Zn} , at. %	C_S , at. %	γ
473	1373	49,38	21,21	0,4669	0,5331	1,14
873	1373	50,05	24,18	0,4963	0,5037	1,02
993	1373	50,07	24,18	0,4962	0,5038	1,01

Як видно з таблиці, плівки ZnS у всьому діапазоні T_s мають деякий надлишок цинку над сіркою, що відповідає довідниковим даним. При цьому стехіометрія конденсатів γ дещо покращується при підвищенні температури конденсації T_s , тобто з наближенням умов конденсації до термодинамічно рівноважних. Порівнюючи результати RBS- та EDAX- досліджень хімічного складу плівок ZnS можна зробити висновок про їх певну кореляцію в частині покращення стехіометрії сполуки з підвищенням температури осадження. Основними домішками які зафіксовані в отриманих плівках є: Si, Ca, Na, K, O – це складові елементи підкладки, вони спостерігаються в основному на інтерфейсі плівка-підкладка, а також: Ag, W, C – технологічні домішки.

3.3.1. Дослідження вмісту кисню у плівках ZnS [193]

Оскільки кисень є ізоелектронною домішкою у сульфіді цинку, він навіть у малих концентраціях суттєво змінює зонну структуру сполуки і тим самим здійснює суттєвий вплив на електрофізичні, люмінесцентні та оптичні властивості матеріалу. Саме цим обумовлена важливість визначення вмісту кисню у плівках ZnS. Необхідно зазначити, що під час проведення експерименту ми зіткнулися з певними технологічними складностями. Головною з них була необхідність вибору підкладки для нанесення плівок, яка повинна відповідати ряду вимог: «безкисневість» (відсутність кисню у матеріалі), температуростійкість, узгодження за термічним коефіцієнтом лінійного розширення з ZnS тощо. Саме тому, як підкладки для дослідження вмісту кисню у плівках сульфід цинку були обрані вуглецеві пластини ($T_{пл} = 3820 \text{ K}$; $\alpha_0 = 6,5 \times 10^{-6} \text{ м/К}^{-1}$).

Плівки ZnS наносилися на ці підкладки при $T_S = 490 - 800 \text{ K}$. Відпал конденсатів проводився у повітрі атмосфери при нормальному тиску ($P = 10^5 \text{ Па}$) і вологості 25 %. Температура відпалу складала 475 K, час – 10 хвилин.

Типові RBS-спектри від двошарової структури ZnS/carbon до та після відпалу на повітрі представлені на рис.3.16.

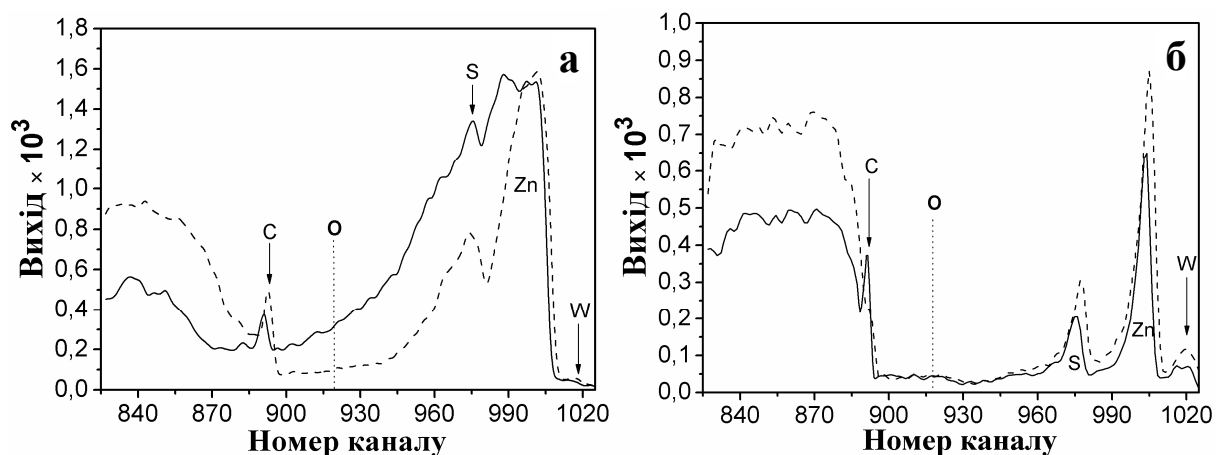


Рис. 3.16. Спектри RBS вихідних та відпалених плівок сульфід цинку. Температура конденсації шарів: $T_S = 610 \text{ K}$ (а); 800 K (б)

Вертикальною штриховою лінією на діаграмі позначене ймовірне положення піка кисню. Високий ступінь «шумності» сигналу, очевидно, обумовлений вираженою шорсткістю вуглецевих підкладок і, відповідно, плівок ZnS.

Як показано вище [190], шорсткість плівок сульфїду цинку нанесених на скло може досягати $R_a = 0,147$ мкм при $l \sim 3$ мкм. Вуглецеві підкладки мають більшу шорсткість, ніж скляні, тому можна припустити, що і рельєф отриманих на них конденсатів буде більш розвиненим.

Аналіз наведених спектрів показує, що при підвищенні температури підкладки відбувається деяке збільшення інтенсивності сигналу. Розрахована зі спектрів товщина плівок ZnS зменшується при зростанні їх температури конденсації. Це пов'язано з посиленням процесів десорбції атомів з підкладки при підвищенні температури осадження сполуки. У незначній кількості, як і у попередніх дослідженнях, на поверхні плівок фіксується W (< 1%), що пов'язано з використанням при нанесенні ZnS випарника із цього матеріалу, також у шарах присутні сліди вуглецю (< 1%). Як вже зазначалося, цей матеріал попадає на поверхню зразків з масляного вакууму прискорювача.

Аналіз спектрів свідчить про практично повну відсутність (до точності методу) кисню у плівках ZnS як до, так і після відпалу на повітрі. Малий вміст кисню в плівках нанесених методом сублімації в замкнутому об'ємі очевидно обумовлений конструктивними особливостями випарника.

Як відомо [101], у процесі випаровування матеріалу відбувається "запирання" конденсаційного об'єму, і гази залишкової атмосфери в плівку не потрапляють.

Істотна різниця висот парціальних піків Zn і S до та після відпалу для зразка отриманого при температурі 610 К (рис.3.16, а) свідчить про явну зміну стехіометрії сполуки у бік зменшення концентрації сірки.

Низька концентрація кисню у відпалених плівках є дещо несподіваною, адже як показано у літературному огляді його вміст у кристалах ZnS може сягати 10^{20} см⁻³ [2], а у плівках, отриманих хімічними методами навіть до 32 ат. % [47]! Практичну «безкисневість» плівок ZnS у наших дослідженнях

можна пояснити особливостями технології їх отримання, високою однорідністю вихідних шарів та відсутністю в них окисних фаз, що призводить до високої стабільності конденсатів при відпалі.

3.4. Оптичні властивості плівок ZnS [182, 194]

Суттєво більша, ніж у інших традиційних матеріалів оптичних вікон SE ширина 33 сульфиду цинку, дозволяє розширити діапазон фоточутливості відповідних тонкопліткових фотоперетворювачів та збільшити їх струми короткого замикання [152]. Цей матеріал є нетоксичним завдяки відсутності у своєму складі важких металів. Крім цього, шар ZnS може грати роль антивідбиваючого покриття SE, що збільшує кількість фотонів, поглинутих фотоперетворювачем, і відповідно, його ККД. Саме тому, дослідження оптичних характеристик плівок сульфиду цинку має важливе прикладне значення для сонячної енергетики.

Спектри пропускання $T(\lambda)$ та оптичної густини $D(\lambda)$ плівок ZnS наведені на рис. 3.17.

Як видно з рисунка при довжинах хвилі випромінювання, більших $\lambda \sim 350\text{-}360$ нм (енергіях, менших E_g матеріалу), відбувається суттєве збільшення коефіцієнта пропускання шарів.

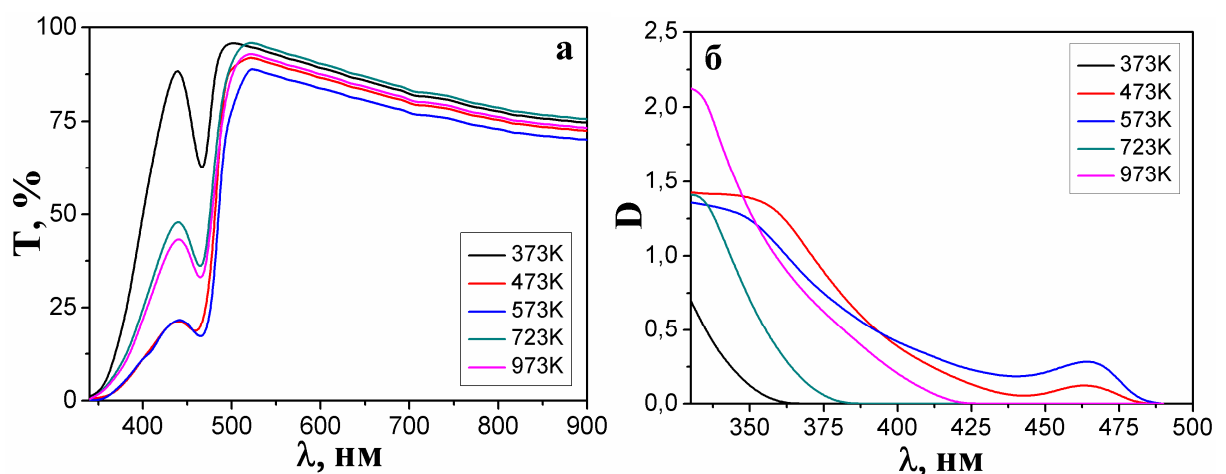


Рис. 3.17. Спектри пропускання (а) та оптичної густини (б) плівок ZnS, отриманих при різних температурах підкладки T_S

В інтервалі довжин хвиль $\lambda \sim 440-470$ нм він знову дещо зменшується, а потім суттєво зростає. При $\lambda > 490-500$ нм (енергіях фотонів, менших 2,6 еВ) усі плівки мають дуже високий коефіцієнт пропускання, який наближається до 75-95%. Відповідно оптична густина шарів ZnS тут падає практично до нуля. Подібна тенденція зберігається у всьому видимому діапазоні довжин хвиль. Аналіз показує, що найбільше оптичне пропускання мають шари ZnS, одержані при $T_S = 373$ К, найменше при $T_S = 573$ К. Відмінність коефіцієнта пропускання та оптичної густини плівок, отриманих при різних температурах конденсації, обумовлена різною кристалічною та фазовою структурою цих зразків, що показано методами оптичної і растрової мікроскопії та рентгенографічно [182, 183]. Інтерференційні піки, що присутні на $T(\lambda)$ спектрах свідчать про однорідність досліджених плівок за товщиною.

Аномальне зменшення коефіцієнта пропускання плівок в інтервалі $\lambda \sim 440-470$ нм може бути пов'язане з домішковим поглинанням світла в матеріалі, яке відповідає переходам між валентною зоною та донорними рівнями власних дефектів, або між донорними та акцепторними рівнями, розташованими в ЗЗ матеріалу. На роль таких дефектів можуть претендувати, наприклад, вакансії сірки V_S^{2+} , які є донорами. Згідно з [124] їх глибина залягання у ЗЗ ZnS становить $E_c = 0,55-0,60$ еВ, а концентрація може досягати досить високих значень.

Для визначення оптичної ширини ЗЗ E_g сульфїду цинку нами було використане співвідношення (2.20), справедливе як для прямозонних, так і непрямоzonних напівпровідників. Спектри поглинання конденсатів $\alpha(\lambda)$ в області «червоної межі» фотоактивності, необхідні для розрахунку E_g , знаходилися за спектрами пропускання світла з використанням співвідношення Ламберта. При цьому нехтувалося відбиванням світла від плівок, оскільки коефіцієнт відбиття R в отриманих нами плівках не перевищував 1-2 % (рис. 3.18). Низький коефіцієнт відбиття у широкому інтервалі довжин хвиль свідчить про перспективність використання плівок сульфїду цинку як

антивідбиваючого покриття SE. Присутній на спектрі пік, при довжинах хвилі 400 нм, пояснюється близькістю цієї енергії до краю власного фундаментального поглинання сульфїду цинку. Залежності $(\alpha h\nu)^2 - E$ від плівок ZnS наведені на рис. 3.19.

Як видно з рисунку, ширина 33 шарів, одержаних при різних температурах підкладки, дещо відрізняється. При зростанні температури підкладки від 473 до 973 К вона збільшується від $E_g = 3,68$ еВ до $E_g = 3,82$ еВ відповідно. Ці величини добре узгоджуються з результатами досліджень конденсатів ZnS, нанесених, як і у нашому випадку, методом випаровування у замкненому об'ємі при $T_S = 473-623$ К ($E_g = 3,42-3,61$ еВ) [68], при $T_S = 573-773$ К методом піролізу ($E_g = 3,2-3,52$ еВ) [45] та дещо нижчі даних, наведених для монокристалів сульфїду цинку ($E_g = 3,68$ еВ для сфалеритної фази, $E_g = 3,78$ еВ для вюрцитної) [18]. Збільшення ширини 33 плівок ZnS при зростанні температури конденсації, що спостерігалось в роботі [68] пояснюється авторами ефектом Бурштейна-Мосса.

Це припущення на нашу думку є сумнівним, адже даний ефект спостерігається лише у сильнолегованих, вироджених

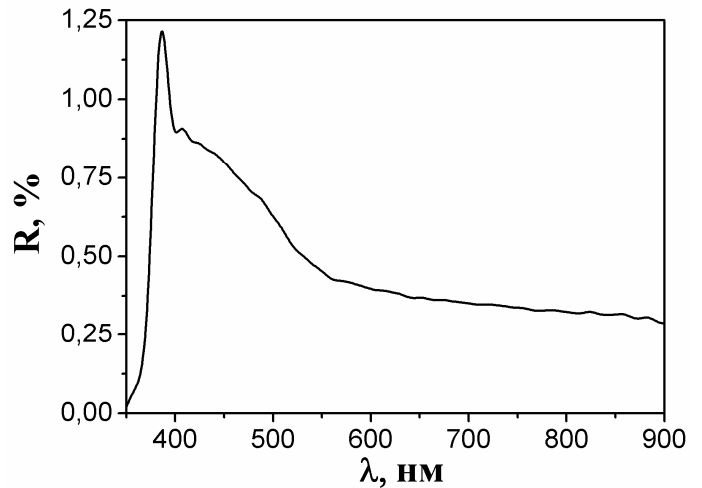


Рис. 3.18. Типовий спектр відбиття

плівки ZnS ($T_S = 573$ К, $T_e = 1173$ К)

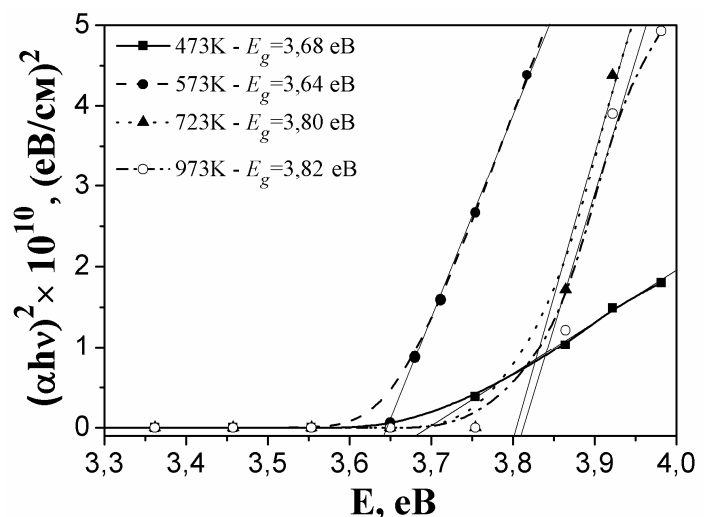


Рис. 3.19. Залежності

оптичного поглинання від енергії випромінювання для плівок ZnS, отриманих при різних T_S

напівпровідниках, а при зміні температури осадження з 473 до 573 К самолегуювання до таких концентрацій неможливе. Більш правильним, на нашу думку, було б говорити про збільшення гексагональності плівок ZnS при підвищенні T_S , внаслідок чого і відбувається зростання E_g . Це припущення підтверджується даними структурних досліджень шарів сульфїду цинку, які обговорювалися у розділі 3.2.

За спектрами пропускання та відбивання світла в області слабого поглинання випромінювання, з використанням виразів (2.21-2.22) нами були розраховані спектри заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$ плівок ZnS. Спектральні залежності відповідних оптичних коефіцієнтів наведені на рис.3.20.

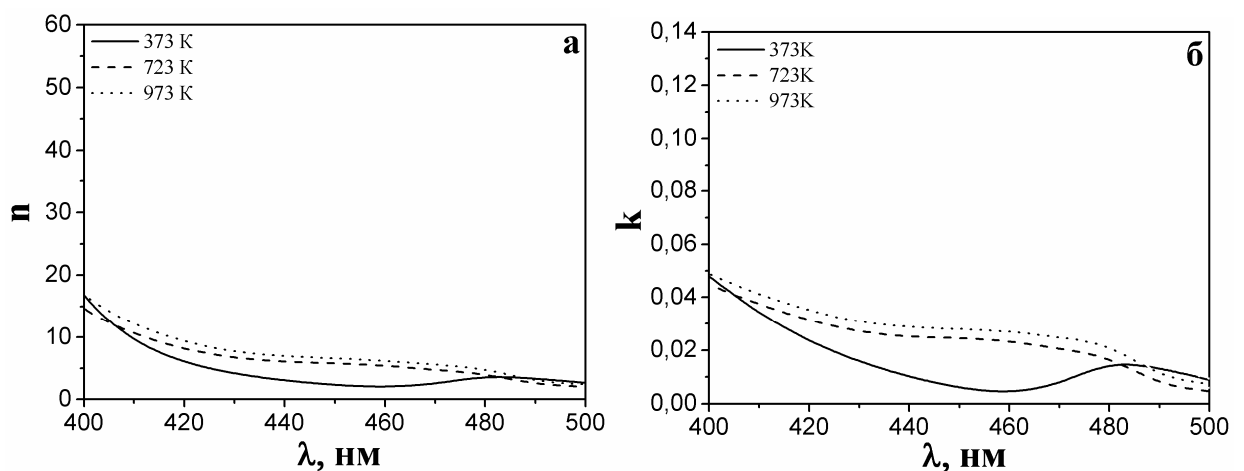


Рис. 3.20. Спектральні залежності коефіцієнта заломлення $n(\lambda)$ (а) та екстинкції $k(\lambda)$ (б) плівок ZnS отриманих при різних T_S

З рис.3.20 видно, що оптичні константи n і k зменшуються при збільшенні довжини хвилі випромінювання, що, у свою чергу, пов'язано зі зниженням енергії фотонів ($h\nu$). Залежності коефіцієнта заломлення від довжини хвилі досить добре апроксимувалися класичним співвідношенням

Коші: $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$, де параметри A і B змінювалися від зразка до зразка.

Отримані значення змінюються в інтервалі $n = 1,99-2,69$, а середнє значення за зразками $n = 2,38$ добре корелює з наведеним у довіднику [18] для

монокристалічного матеріалу $n = 2,37$ (при $\lambda = 589$ нм). Подібні результати були отримані в роботах [68, 85].

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції, з використанням співвідношень (2.23-2.24) можуть бути знайдені реальна ε_1 та уявна ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок ZnS. Спектральні залежності цих параметрів представлені на рис. 3.21.

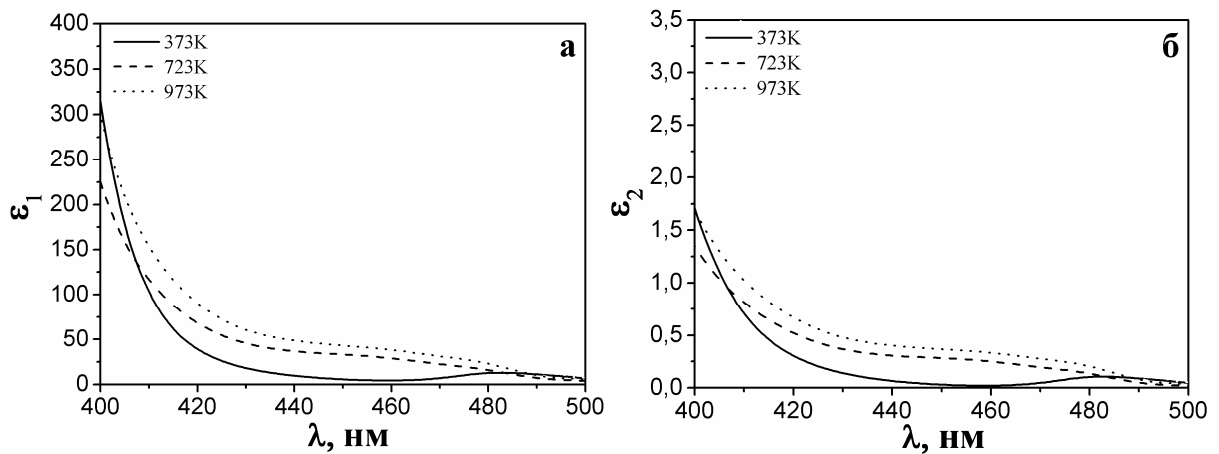


Рис. 3.21. Спектральні залежності реальної $\varepsilon_1(\lambda)$ (а) та уявної $\varepsilon_2(\lambda)$ (б) частин оптичної діелектричної постійної для плівок ZnS отриманих при різних T_S

Як видно з рисунка, характер зміни реальної та уявної частин оптичної діелектричної сталої є подібним до того, що спостерігався для оптичних констант $k(\lambda)$ та $n(\lambda)$, тобто їх значення монотонно зменшуються зі збільшенням довжини хвилі. Підкреслимо, що уявна діелектрична стала ε_2 виявилася меншою майже на два порядки від реальної частини ε_1 . При довжині хвилі $\lambda = 490$ нм реальна та уявна частини оптичної діелектричної сталої змінюються в інтервалі $\varepsilon_1 = 4-7,3$ та $\varepsilon_2 = 0,019-0,051$. Середні значення становлять відповідно $\varepsilon_1 = 5,7$ та $\varepsilon_2 = 0,036$. Ці значення теж непогано корелюють з одержаними в інших дослідженнях $\varepsilon_1 = 5-5,2$ [195].

Значення оптичних коефіцієнтів та констант (E_g , n , k , ε_1 та ε_2) для плівок сульфиду цинку, розраховані при довжині хвилі $\lambda = 490$ нм, яка відповідає максимуму випромінювальної здатності Сонця на поверхні Землі, систематизовані в табл. 3.9.

Таблиця 3.9

Деякі оптичні характеристики плівок ZnS, отриманих при різних T_S
($\lambda = 490$ нм)

T_S , К	E_g , еВ	n	k	ϵ_1	ϵ_2
373	-	2,62	0,013	6,854	0,047
473	3,68	2,20	0,006	4,821	0,027
573	3,64	2,69	0,014	7,246	0,051
723	3,80	1,99	0,007	3,970	0,019
973	3,82	2,40	0,010	5,775	0,036

Як свідчать проведені дослідження оптичних сталих плівок ZnS, отриманих методом КЗО, завдяки високим значенням коефіцієнтів пропускання і заломлення в широкому діапазоні довжин хвиль та низьким рівнем відбивання світла вони можуть бути перспективними у ролі вікон ГП СЕ з поглинаючим шаром з CdTe, CIS чи CIGS.

Висновки до розділу 3

В результаті дослідження морфології поверхні, структурних, оптичних властивостей та елементного складу плівок ZnS, встановлено, що:

1. Плівки ZnS нанесені в інтервалі температур осадження $T_S > 373$ К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки. При низьких температурах підкладки $T_S < 720$ К спостерігався пошаровий ріст плівок сульфїду цинку. Подальше підвищення T_S призводило до зміни механізму росту на стовпчастий. Середній розмір зерен в площині плівок при збільшенні T_S зростає від $D_g = 0,1$ мкм до 1-3 мкм, при $l \sim 10$ мкм.

2. Аналіз рентгенограм показав, що плівки ZnS одержані у інтервалі температур $373 < T_S < 573$ К мають кубічну структуру. При $T_S > 573$ К в шарах ZnS з'являються сліди гексагональної фази, кількість якої дещо збільшується при зростанні T_S . Експериментально знайдені значення a, c добре узгоджуються з даними для монокристалів сульфїду цинку.

3. Встановлено, що при збільшенні T_S розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному площині (111) в плівках ZnS, змінюється від 33 до 59 нм, причому знайдений певний інтервал температур осадження ($T_S = 600-650$ К), в якому цей розмір є максимальним. Рівень мікрODEформацій в отриманих конденсатах змінюється в межах $\varepsilon = 0,83 \cdot 10^{-3} - 2,72 \cdot 10^{-3}$, концентрація ДП $\alpha' = 0,02 - 1,51$ %, а концентрація дислокацій - $\rho = 10,3-26,9 \cdot 10^{15}$ лін/м².

4. Встановлено, що при підвищенні T_S з 393 К до 993 К, та збільшенні товщини плівок ZnS спостерігається суттєве покращення їх стехіометрії з $\gamma = 0,79$ до $\gamma = 1,07$. Основними домішками в отриманих плівках є: Si, Ca, Na, K, O – це складові елементи підкладки, а також: Ag, W, C – технологічні домішки. Концентрація вищевказаних домішок не перевищувала 1 ат. %.

5. У всьому видимому діапазоні $\lambda > 380-900$ нм плівки ZnS мають дуже високий коефіцієнт пропускання, який наближається до 75-95%. Коефіцієнт відбиття світла R при цьому не перевищує 1-2 %. Крім цього, при зростанні T_S ширина ЗЗ матеріалу зростає від $E_g = 3,68$ eВ до $E_g = 3,82$ eВ.

6. В результаті проведених досліджень визначені фізико-технологічні умови конденсації високотекстурованих, структурнодосконалих плівок ZnS з низьким рівнем внутрішніх дефектів та малим відхиленням від стехіометрії ($T_e = 1173-1273$ К, $T_S = 600-973$ К).

РОЗДІЛ 4

ВИЗНАЧЕННЯ СПЕКТРУ ЛОКАЛІЗОВАНИХ СТАНІВ ТА РОЗРАХУНОК АНСАМБЛЮ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ В ПЛІВКАХ СУЛЬФІДУ ЦИНКУ

4.1. Електрофізичні властивості плівок ZnS [196, 197]

Використання плівок сульфідів цинку як базового шару ряду приладових структур потребує детального дослідження їх електрофізичних характеристик. Проте, як відомо з літературних джерел (див. розділ 1.2.4), електричні властивості конденсатів ZnS вивчені недостатньо. Це пов'язано з високим питомим опором монокристалів і плівок цієї сполуки, який може приймати значення від $\rho_R = 10^{12}$ Ом·м до $\rho_R = 10^{16}$ Ом·м [113, 116, 117], що технологічно ускладнює електрофізичні дослідження. Значення ρ_R плівок ZnS визначається багатьма факторами, основними з яких є: їх технологія отримання, товщина, температура підкладки при осадженні тощо.

Для вивчення електричних властивостей плівок сульфідів цинку та визначення параметрів ЛС в їх ЗЗ вимірювалися темнові ВАХ сендвіч-структур – струмопровідна підкладка (Mo, ITO) – плівка ZnS – верхній струмознімальний контакт (Ag, In). Крім цього, досліджувалися залежності провідність - температура на омичній ділянці ВАХ. Енергії залягання донорних (акцепторних) центрів у плівках ZnS знаходились із залежностей $\ln \sigma = f(10^3/T)$, враховуючи той факт, що вони описуються рівнянням Арреніуса.

Типові ВАХ, побудовані у подвійних логарифмічних координатах, та $\sigma(T)$ залежності, зняті на омичній ділянці кривих струм – напруга плівок ZnS, отриманих при різних фізико-технологічних умовах конденсації, наведені на рис 4.1.

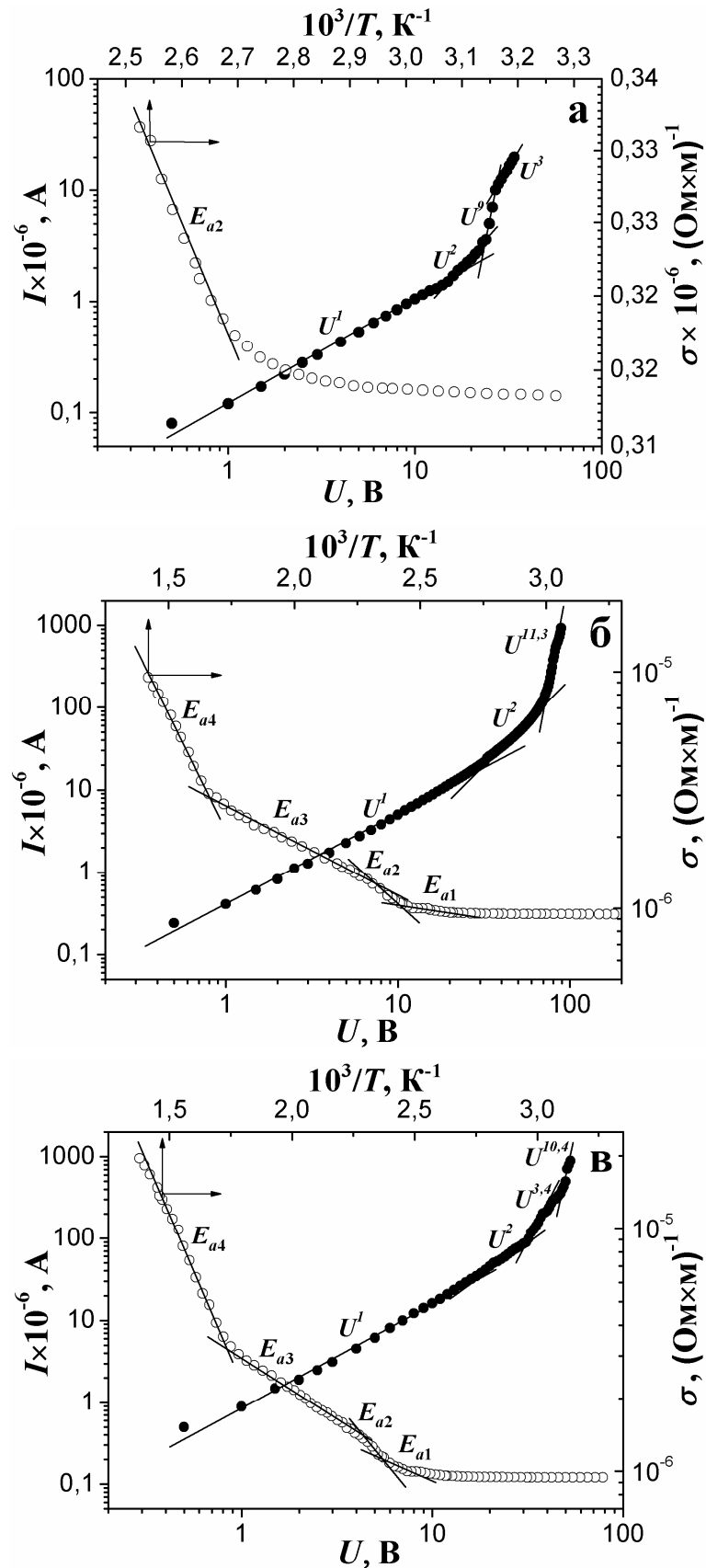


Рис. 4.1. ВАХ структур In/ZnS/Mo одержані при кімнатній температурі та $\lg \sigma(T)$ залежності зняті на омичній ділянці ВАХ. Плівки ZnS отримані в різних технологічних умовах ($T_e = 1173$ К): $T_s = 523$ К (а); 590 К (б); 673 К (в)

На ВАХ високотемпературних конденсатів у подвійному логарифмічному масштабі спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруг. Як правило, виділялися ділянки із залежністю сили струму від напруги виду: $I \sim U$, $I \sim U^2$, $I \sim U^{3-7}$ та $I \sim U^{9-11}$. Така зміна кутів нахилу ВАХ при підвищенні напруги зміщення є характерною особливістю СОПЗ. Відповідно стрибки струму на ВАХ обумовлені заповненням глибоких пасток і можуть бути використані для визначення параметрів цих ЛС.

Як видно з рисунку 4.1, $\sigma(T)$ залежності від досліджених структур в основному являють собою декілька лінійних ділянок, кут нахилу яких до осі абсцис зменшується при зниженні температури вимірювання. В області кімнатних температур спостерігається ділянка з нульовим нахилом яка відповідає області насичення мілких домішок. Такі особливості $\sigma(T)$ залежностей є характерними для матеріалу, який містить декілька видів акцепторних (донорних) домішок з різною енергією активації. У випадку сульфіду цинку, який має n -тип провідності, вигляд $\sigma(T)$ залежностей визначається переважно донорними домішками. Слід зазначити, що для плівки нанесеної при $T_S = 523$ К (рис. 4.1, а) нам не вдалося провести вимірювання в області високих температур, це пояснюється електричним пробоем досліджуваного зразка при збільшенні цієї температури до 400 К. Саме тому, на $\sigma(T)$ залежності зразка було зафіксовано лише три лінійні ділянки з малими енергіями активації. Для зразків отриманих при більших температурах конденсації (рис. 4.1 б, в) характерною є присутність 4-5 лінійних ділянок. Крім цього на $\sigma(T)$ залежностях таких зразків спостерігаються ділянки де кут нахилу з підвищенням температури вимірювання не зменшується, а навпаки збільшується. Це явище є характерним для скомпенсованих матеріалів [198] і свідчить про присутність в матеріалі наряду з донорними, акцепторних центрів.

Для вивчення впливу відпалювання на електрофізичні властивості плівок ZnS нами було проведене дослідження $\sigma(T)$ залежності зразка халькогеніду, як при його нагріванні, так і при охолодженні (рис 4.2).

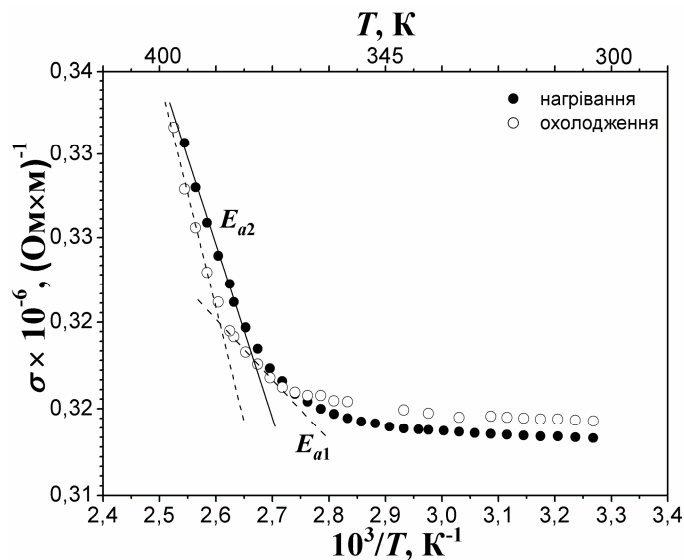


Рис. 4.2. Температурна залежність питомої провідності плівки ZnS ($T_e = 1173 \text{ K}$, $T_S = 523 \text{ K}$) при нагріванні та охолодженні зразка (300 - 400 K)

Як видно з рисунку, при переході від нагрівання до охолодження зразка вигляд залежності провідності від зворотної температури дещо змінюється, це проявляється у збільшенні енергії активації питомої провідності в області високих температур вимірювання. Це свідчить про зміну ансамблю ТД у плівці при її відпалі.

З аналізу ВАХ СОПЗ використовуючи вирази (2.18-2.19) у плівках ZnS нами виявлені пасткові рівні з глибиною залягання $E_t = (0,22 - 0,25) \text{ eV}$ та концентрацією $N_t = 5 \cdot 10^{14} - 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Знайдені ЛС можуть бути обумовлені присутністю міжвузельного атома цинку Zn_i^{2+} . Пасткові рівні з енергіями залягання $E_t = (0,24 - 0,25) \text{ eV}$ спостерігалися також в [123] методом термостимульованих струмів.

У відповідності до рівняння Арреніуса з $\sigma(T)$ залежностей нами визначена енергія активації провідності на лінійних ділянках. Вона становить: $E_{a1} = 0,03 \text{ eV}$; $E_{a2} = (0,07 - 0,08) \text{ eV}$, $E_{a3} = 0,15 \text{ eV}$; $E_{a4} = (0,23 - 0,24) \text{ eV}$; $E_{a5} = 0,33 \text{ eV}$; $E_{a6} = 0,46 \text{ eV}$; $E_{a7} = 0,87 \text{ eV}$. Точність розрахунків глибини залягання пасток складає kT ($\sim 0,026 \text{ eV}$ при кімнатній температурі).

Результати розрахунків параметрів ЛС у конденсатах ZnS, отриманих при різних фізико-технологічних умовах, знайдені з використанням методу аналізу ВАХ СОПЗ та $\sigma(T)$ залежностей зведені у таблиці 4.1. Тут же для порівняння наведені літературні дані, отримані іншими дослідниками.

Таблиця 4.1

Параметри ЛС, знайдені шляхом аналізу ВАХ СОПЗ та $\sigma(T)$ залежностей на омічній ділянці ВАХ, для плівок ZnS отриманих у різних фізико-технологічних режимах конденсації

T_s, K ($T_e = 1173 K$)	з ВАХ СОПЗ		з $\sigma - T$ залежностей на омічній ділянці	
	E_t, eV	N_t, cm^{-3}	E_{ax}, eV	
			нагрівання	літературні дані
523 K	0,22	$5 \cdot 10^{14}$	-	0,029 [68]
			0,07	0,06 [69]
590 K	0,25	$1,5 \cdot 10^{15}$	0,07	0,06 [69]
			0,24	0,24; 0,25 [69, 123]
			0,33	0,31-0,33 [123]
			0,87	0,81-1,29 [121]
673 K	0,23	$8 \cdot 10^{14}$	0,03	0,029 [68]
			0,23	0,24; 0,25 [69, 123]
			0,15	0,14 [48, 69]
			0,46	-

Як видно з таблиці, спостерігається певна кореляція між параметрами ЛС у плівках ZnS отриманих нами та іншими авторами. Крім цього, в ряді випадків відбувається співпадання значень енергій залягання дефектів визначених з ВАХ СОПЗ та $\sigma(T)$ залежностей. Рівні з енергією активації $E_a = 0,15 eV$ та $E_a = (0,22-0,25) eV$ можна пов'язати з одно Zn_i^+ та двічі Zn_i^{2+} зарядженим міжвузловим атомом цинку. Ідентифікувати інші знайдені ЛС не вдалося оскільки з літературних даних відсутні вказівки на їх природу.

4.2. Дослідження низькотемпературної фотолюмінесценції [199]

Особливу роль у визначенні параметрів ЛС у ЗЗ напівпровідників відіграє метод низькотемпературної люмінесценції. Він привертає увагу дослідників завдяки високій, порівняно з іншими методами, розрізнявальній здатності та інформативності. Ще більш перспективним є використання цього методу для дослідження широкозонних матеріалів, до яких відносять і сульфід цинку, адже ймовірність «перекриття» енергетичних піків на спектрах люмінесценції від різних ЛС у таких матеріалах мінімізована. Це спрощує їх інтерпретацію. Важливим також є і те, що досліджені плівки мають низьку концентрацію кисню, оскільки присутність цієї ізоелектронної домішки веде до розщеплення зони провідності матеріалу та суттєвого ускладнення спектрів люмінесценції [2].

Типові спектри фотолюмінесценції від плівок ZnS отримані при температурах вимірювання 4,7 та 77 К відповідно наведені на рис. 4.3. Вертикальні лінії на рисунку вказують енергетичні позиції піків. Слід зазначити, що спектри отримані при різних температурах вимірювання мало відрізнялися один від одного, за виключенням дещо більшої інтенсивності ліній люмінесценції при 77 К.

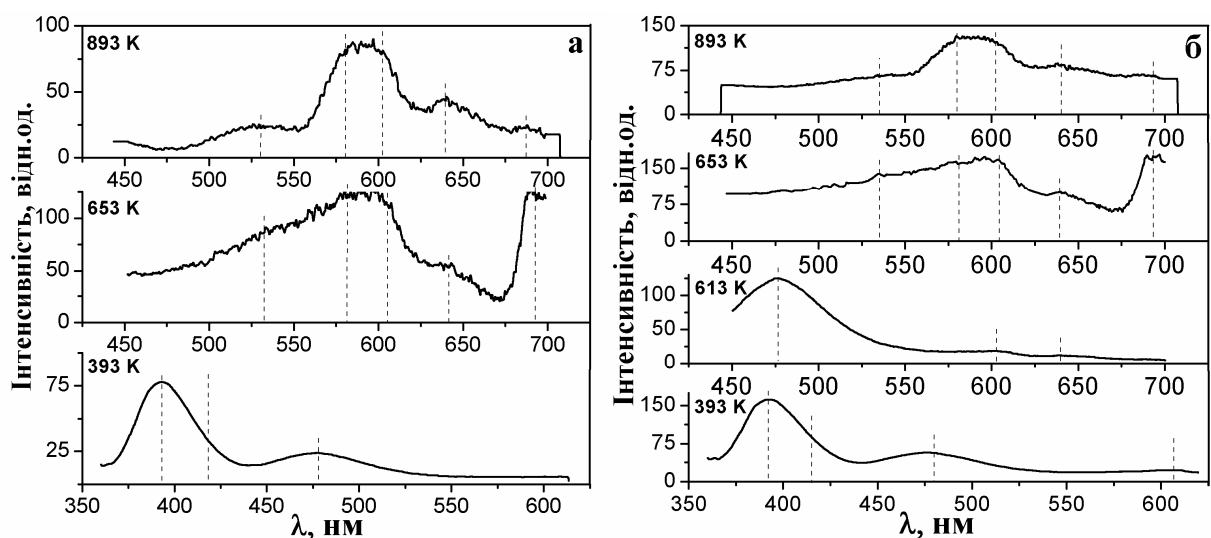


Рис. 4.3. Спектри фотолюмінесценції при 4,7 К (а) та 77 К (б) від плівок ZnS отриманих в різних фізико-технологічних умовах

Аналіз спектрів свідчить, що для плівок ZnS, отриманих при температурах осадження 393-613 К характерним є присутність домінуючих піків з $\lambda = 396$ (3,13 еВ) та $\lambda = 478$ нм (2,59 еВ). Як показала подальша обробка спектрів, пік з $\lambda = 396$ нм крім цього є асиметричним, що може бути пояснено накладанням декількох ліній. Спостерігаються також пікі малої інтенсивності на довжинах хвилі 603 (2,06 еВ) та 640 нм (1,94 еВ).

При підвищенні T_S вигляд спектрів фотолюмінесценції суттєво змінюється. Перш за все з'являється значна кількість піків, що накладаються один на один. Найбільш інтенсивні з них розташовані в діапазоні $\lambda = (560-620)$ нм. В подальшому нами, за допомогою пакету програм для обробки графічних даних Origin, було проведене розбиття цих розмитих піків на складові частини. Деякі результати обробки спектрів фотолюмінесценції (для зразка з $T_S = 393$ К) наведені далі на рис. 4.4.

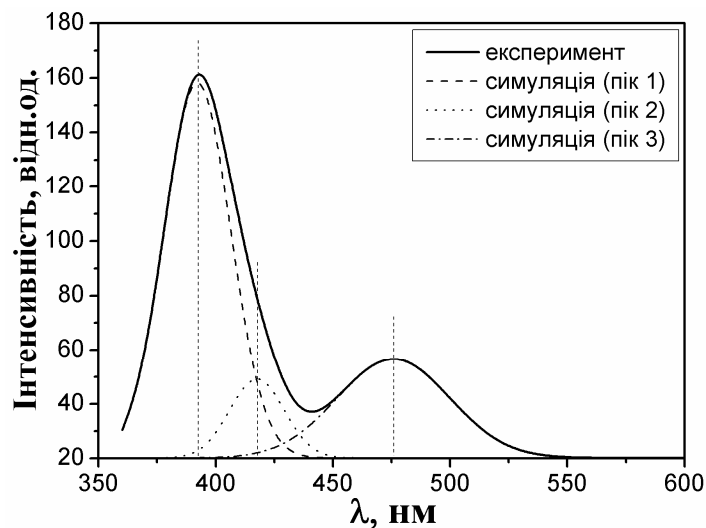


Рис. 4.4. Спектр фотолюмінесценції від плівки ZnS ($T_S = 393$ К) з програмним розділенням піків

При інтерпретації спектрів фотолюмінесценції вважалось, що випромінювання відбувалося в результаті переходу електронів із зони провідності (або з мілких донорів) на глибокі локалізовані енергетичні рівні в ЗЗ матеріалу. Тоді, оптична глибина енергетичного рівня дефекту (E_i), що обумовлює пік у спектрі, може бути визначена з виразу:

$$E_i = h\nu = E_g - (E_a + E_d) = E_g - \Delta E \quad (4.1)$$

де $E_i = h\nu$ – енергія лінії у спектрі;

E_g – ширина ЗЗ напівпровідника при температурі вимірювання;

E_a, E_d – енергії залягання донорних та акцепторних рівней в ЗЗ матеріалу.

Враховуючи те, що плівки халькогеніду не були попередньо леговані, можна припустити, що лінії на спектрах обумовлені власними ТД, їх комплексами та неконтрольованими домішками. З використанням даних [2, 70, 108, 200] нами була проведена спроба ідентифікації знайдених ЛС. Ці дані систематизовані у таблиці 4.2. Як можна бачити з таблиці, спостерігається гарна кореляція між нашими результатами та даними отриманими іншими авторами для монокристалів ZnS.

За результатами досліджень домінуючим типом дефектів у плівках сульфїду цинку отриманих при низьких температурах підкладки ($T_S = 393-613$ К) є V_{Zn} (дефект по Шоткі). При цьому при підвищенні T_S у конденсатах зменшується кількість однозаряджених та зростає концентрація двозаряджених вакансій цинку.

У плівках отриманих при більших температурах нанесення ($T_S = 653-893$ К) домінуючими стають одно та двозаряджені вакансії сірки та міжвузлові атоми цинку. Тобто основним механізмом дефектоутворення стає механізм Френкеля.

Такі особливості ансамблю точкових дефектів обумовлені особливостями випаровування шихти сульфїду цинку та відхиленням хімічного складу плівок від стехіометрії. На спектрах люмінесценції від плівок ZnS також виявлені лінії від активаторної домішки (Cu) та можливо S_i^- [70] чи комплексного дефекту (O_s, V_{Zn}^{2-}) [108].

За результатами низькотемпературних досліджень фотолюмінесценції, нами запропонована модель залягання рівнів власних точкових дефектів в плівках сульфїду цинку отриманих отриманих методом КЗО (рис. 4.5).

Таблиця 4.2

Результати обробки спектрів фотолюмінесценції та їх порівняння з літературними даними (виділеним шрифтом вказані піки з найбільшою інтенсивністю)

T_S , К	Інтервал вимірюв. λ , нм	λ_1 , нм E_1 , еВ	λ_2 , нм E_2 , еВ	λ_3 , нм E_3 , еВ	λ_4 , нм E_4 , еВ	λ_5 , нм E_5 , еВ	λ_6 , нм E_6 , еВ	λ_7 , нм E_7 , еВ	λ_8 , нм E_8 , еВ
393	360-640	396	417	478	-	-	603	-	-
		3,13	2,97	2,59	-	-	2,06	-	-
613	450-720	-	-	478	-	-	603	640	-
		-	-	2,59	-	-	2,06	1,94	-
653	450-720	-	-	-	530	582	603	640	690
		-	-	-	2,34	2,13	2,06	1,94	1,80
893	450-720	-	-	-	530	582	603	640	690
		-	-	-	2,34	2,13	2,06	1,94	1,80
ΔE , еВ експер.	-	0,55	0,71	1,09	1,34	1,55	1,62	1,74	1,88
Дефект	-	V_{Zn}^-	S_i^- (O_s, V_{Zn}^{2-})	V_{Zn}^{2-}	Cu	V_S^{2+}	V_S^{2+}	V_S^+	V_S^+
ΔE , еВ літер.	-	0,60	0,70	1,10	-	1,40	1,40	-	1,90
Літер. дані	-	[70]	[70], [108]	[2]	[200]	[2]	-	-	[2]

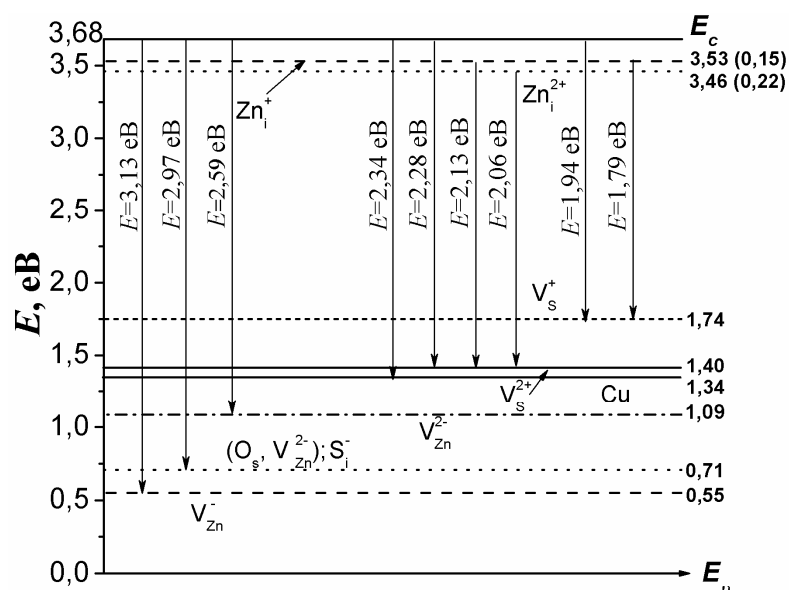


Рис. 4.5. Діаграма залягання рівнів власних точкових дефектів у нелегованих плівках ZnS

Отримана модель залягання рівнів ЛС передбачає присутність у ЗЗ матеріалу глибоких станів основних ТД та залишкових домішок Cu та O. Присутність міді в отриманих шарах є очікуваною, адже добре відомо, що елементи першої групи системи Менделєєва є основними традиційними залишковими домішками в сполуках A_2B_6 . Слід також відзначити, що отримані нами енергії залягання ЛС власних дефектів у плівках ZnS добре корелюють з літературними даними, отриманими для монокристалів (див. табл. 4.2).

4.3. Вивчення процесів дефектоутворення у сульфіді цинку в рамках квазіхімічного формалізму [196, 201]

4.3.1. Розрахунок ансамблю точкових дефектів у монокристалах матеріалу

Заряджені ТД у сполуках A_2B_6 суттєво впливають на їх електрофізичні та оптичні властивості. Разом з тим, процеси дефектоутворення у монокристалах ZnS досліджені слабо, а роботи присвячені вивченню цих процесів у плівках нам не відомі.

Для дослідження стану ансамблю ТД у кристалах та плівках ZnS нами використаний квазіхімічний формалізм [138]. При моделюванні застосовувалася модель дефектоутворення запронована Морозовою [2, 140]. У цій моделі передбачається утворення нейтральних та заряджених дефектів, як за механізмом Шоткі, так і Френкеля: V_S^0 , V_S^+ , V_S^{2+} , V_{Zn}^0 , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} , Zn_i^0 , Zn_i^+ , Zn_i^{2+} .

На першому етапі, з метою вибору найбільш адекватних констант квазіхімічних рівнянь шляхом порівняння результатів розрахунку за даними експериментальних робіт, нами був проведений розрахунок ансамблю ТД у монокристалічних зразках ZnS. У випадку повної рівноваги концентрація нейтральних дефектів може бути визначена з використанням співвідношень:

$$n \cdot p = K_i = f(T), \quad (4.2)$$

$$[V_{Zn}^0] = P_{Zn}^{-1} K_{V_{Zn}} = P_{Zn}^{-1} K_{01} \exp\left(-\frac{H_1}{kT_S}\right), \quad (4.3)$$

$$[Zn_i^0] = [V_{Zn}^0]^{-1} K_F \quad [V_{Zn}^0]^{-1} K_{02} \exp\left(-\frac{H_2}{kT_S}\right), \quad (4.4)$$

$$[V_S^0] = P_{Zn} K_{V_S} = P_{Zn} K_{03} \exp\left(-\frac{H_3}{kT_S}\right), \quad (4.5)$$

де P_{Zn} – парціальний тиск цинку при відпалі монокристалів;

k – стала Больцмана;

H_1, H_2, H_3 – ентальпії утворення відповідних дефектів;

K_{01}, K_{02}, K_{03} – константи квазіхімічних рівнянь [138].

Слід зазначити, що традиційно автори [2, 140] для розрахунку заряджених дефектів та вільних носіїв струму у монокристалах ZnS використовували константи квазіхімічних реакцій, що не дозволяє враховувати зміну положення рівня Фермі у матеріалі. На нашу думку, у цьому випадку, більш вірним є використання статистики Фермі-Дірака сумісно з рівнянням електронейтральності, представлених у вигляді (4.6-4.10):

$$n = \frac{N_c}{\exp\left[\frac{(E_g - \mu_F)/kT}{1}\right] + 1}, \quad (4.6)$$

$$p = \frac{N_v}{\exp\left[\frac{\mu_F/kT}{1}\right] + 1}, \quad (4.7)$$

$$[X_{di}^{z+}] = \frac{[X_{di}^0]}{g_d \exp\left[-\frac{(E_g - E_{di} - \mu_F)/kT}{1}\right] + 1}, \quad (4.8)$$

$$[X_{ai}^{z-}] = \frac{[X_{ai}^0]}{g_d \exp\left[-\frac{(E_g - E_{ai} - \mu_F)/kT}{1}\right] + 1}, \quad (4.9)$$

$$n + [V_{Zn}^-] + 2[V_{Zn}^{2-}] = p + [V_S^+] + 2[V_S^{2+}] + [Zn_i^+] + 2[Zn_i^{2+}], \quad (4.10)$$

де μ_F - енергія Фермі у напівпровіднику;

z - ступінь іонізації дефектів;

$[X^0]$ - концентрація нейтральних дефектів;

$[X_d^{z+}]$, $[X_a^{z-}]$ - концентрація донорів та акцепторів, відповідно.

При моделюванні також враховувалася температурна залежність ширини ЗЗ зони ZnS у вигляді [2]:

$$E_g(T) = E_g(0) - 5,263 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad (4.11)$$

Енергію іонізації всіх заряджених дефектів, як і енергію рівня Фермі при подальших розрахунках будемо відраховувати від дна зони провідності. Фактори спінового виродження рівнів прийmemo рівними $g=2$ для однозаряджених донорних дефектів та $g=1/2$ для акцепторних, для двозаряджених центрів у відповідності з [157].

Як енергії іонізації заряджених ТД при моделюванні, нами були використані дані четвертої моделі Морозової (IV-[2] у таблиці 1.4).

При розрахунках концентрації власних дефектів у випадку гартування напівпровідника до системи рівнянь, що описують рівноважний стан дефектів додавалися додаткові рівняння, які мають вигляд:

$$[Zn_i^0] + [Zn_i^+] + [Zn_i^{2+}] = [Zn_i]_{tot} = f(T), \quad (4.12)$$

$$[V_S^0] + [V_S^+] + [V_S^{2+}] = [V_S]_{tot} = f(T), \quad (4.13)$$

$$[V_{Zn}^0] + [V_{Zn}^-] + [V_{Zn}^{2-}] = [V_{Zn}]_{tot} = f(T), \quad (4.14)$$

де $[Zn_i]_{tot}$, $[V_S]_{tot}$, $[V_{Zn}]_{tot}$ - сумарні концентрації ТД у зразках у випадку повної рівноваги.

Результати чисельного розрахунку концентрації ТД, носіїв заряду та положення рівня Фермі у монокристалах ZnS залежно від P_{Zn} для випадків повної рівноваги дефектів та їх гартування наведені на рис. 4.6.

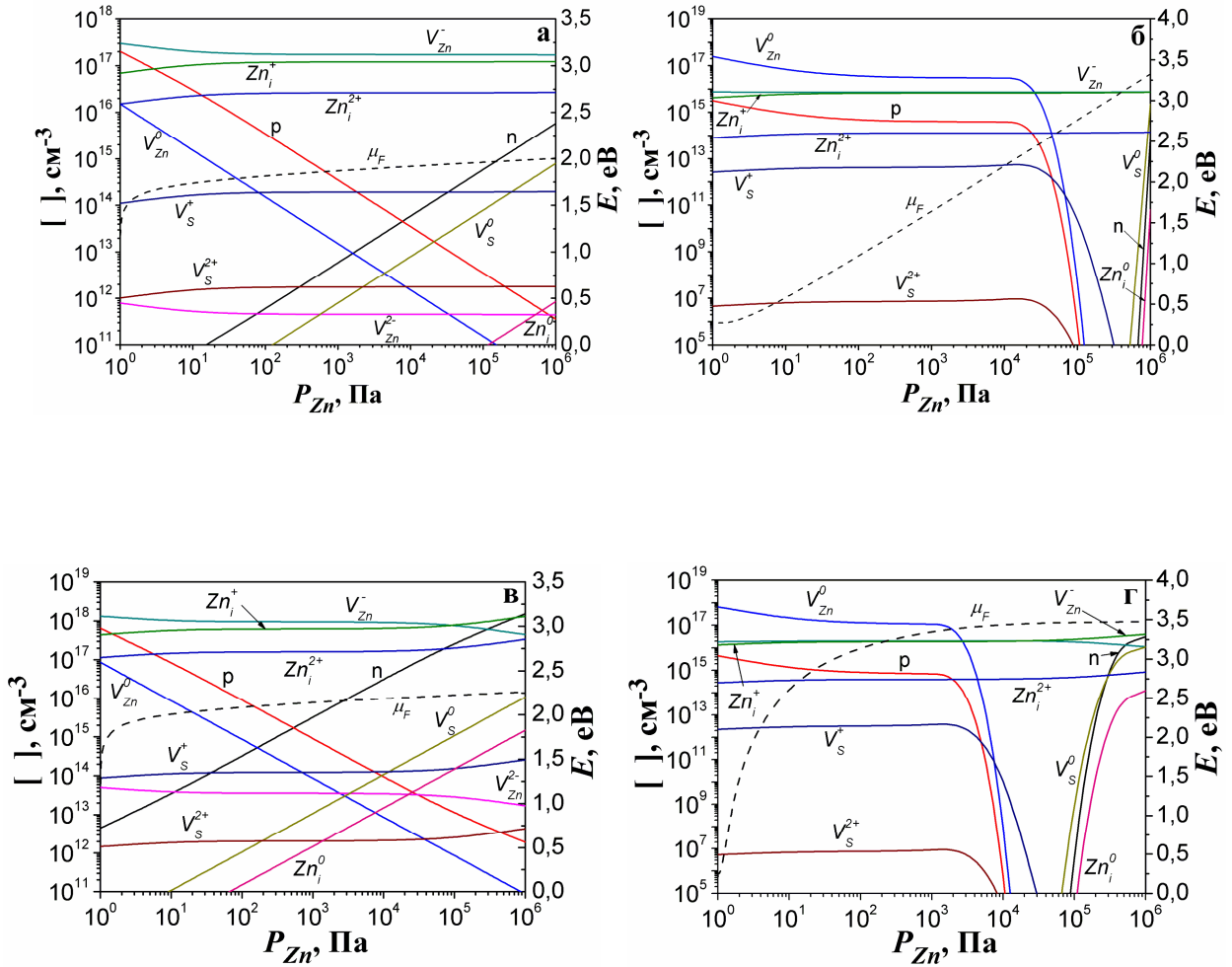


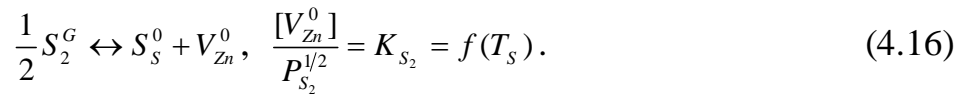
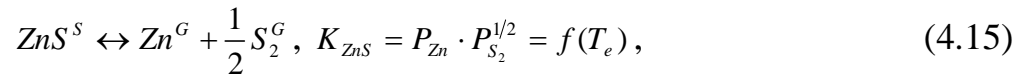
Рис. 4.6. Залежність концентрації власних ТД, носіїв струму та енергії Фермі від парціального тиску пари цинку при різних температурах відпалу ($T = 1173$ К (а, б); $T = 1423$ К (в, г)) монокристалу ZnS: повна рівновага (а, в); гартування до $T = 293$ К (б, г)

Аналіз отриманих даних свідчить про достатньо добре узгодження наших результатів з результатами моделювання Морозової [2, 140]. Більш того, ці результати узгоджуються з експериментальними даними визначення концентрації вільних носіїв заряду в матеріалі. Це підтверджує реалістичність вибраної моделі дефектоутворення, констант квазіхімічних реакцій, а також енергій іонізації дефектів.

4.3.2. Розрахунок ансамблю точкових дефектів у плівках ZnS для випадків повної рівноваги та гартування

При дослідженні процесів дефектоутворення у монокристалах ZnS, було виявлено, що використані нами моделі дефектоутворення з відповідними наборами констант квазіхімічних рівнянь досить добре описують експериментальні дані [2, 140]. Це дозволяє застосувати їх для розрахунку ансамблю ТД в плівках сульфїду цинку нанесених у квазірівноважних умовах. При цьому, методика розрахунку концентрації ТД, застосована для вивчення відпалювання монокристалів при надлишковому тиску пари компонентів сполуки повинна бути адаптована для випадку дефектоутворення у плівках, одержаних методом КЗО. Це можна здійснити за рахунок встановлення зв'язку між температурою випаровування матеріалу T_e та тиском пари цинку (або сірки), утвореної у результаті дисоціації сульфїду цинку при його випаровуванні. У подальшому необхідно враховувати процес конденсації пари компонентів сполуки у тверду фазу при температурі підкладки T_s .

Для опису стану повної рівноваги власних ТД у плівках ZnS можуть бути використана система КР (4.2) - (4.10), однак її необхідно доповнити двома додатковими співвідношеннями. Перше з них описує випаровування сполуки при температурі випарника T_e і враховує її дисоціацію при переході із твердої фази (S) у пару (G). Друге рівняння характеризує рівновагу «пара сірки – конденсат» з утворенням власних дефектів у плівці ZnS при температурі осадження T_s [101, 138]:



Необхідно відзначити, що при моделюванні ансамблю ТД у тонких плівках, як і для монокристалів, слід розглядати два крайніх випадки: повної рівноваги і гартування дефектів. Це пов'язано з тим, що для отримання структурно досконалих плівок використовувалися високотемпературні режими конденсації шарів $T_S = 573 - 973$ К (повна рівновага дефектів), з подальшим швидким охолодженням зразків до кімнатної температури (гартування).

Розв'язок модернізованих систем КР проводився нами за методикою застосованою у випадку вивчення процесів дефектоутворення у монокристалах. Однак при розрахунках ансамблю ТД у плівках використовувалися уточнені з використанням методів фотолюмінесценції, вимірювання ВАХ СОПЗ та $\sigma - T$ залежностей значення енергій активації дефектів. Відповідні значення глибин залягання енергетичних рівнів власних дефектів (ΔE_n) наведені у таблиці 4.2 та на рис.4.5. Результати розрахунку ансамблю ТД у плівках ZnS залежно від температури випарника T_e , при різних сталих температурах підкладки T_S наведені на рис. 4.7. На рис. 4.8 наведені результати розрахунку концентрації дефектів залежно від температури підкладки T_S при різних сталих температурах випарника T_e . Інтервали температур T_e , T_S використаних при моделюванні відповідали реалізованим експериментально.

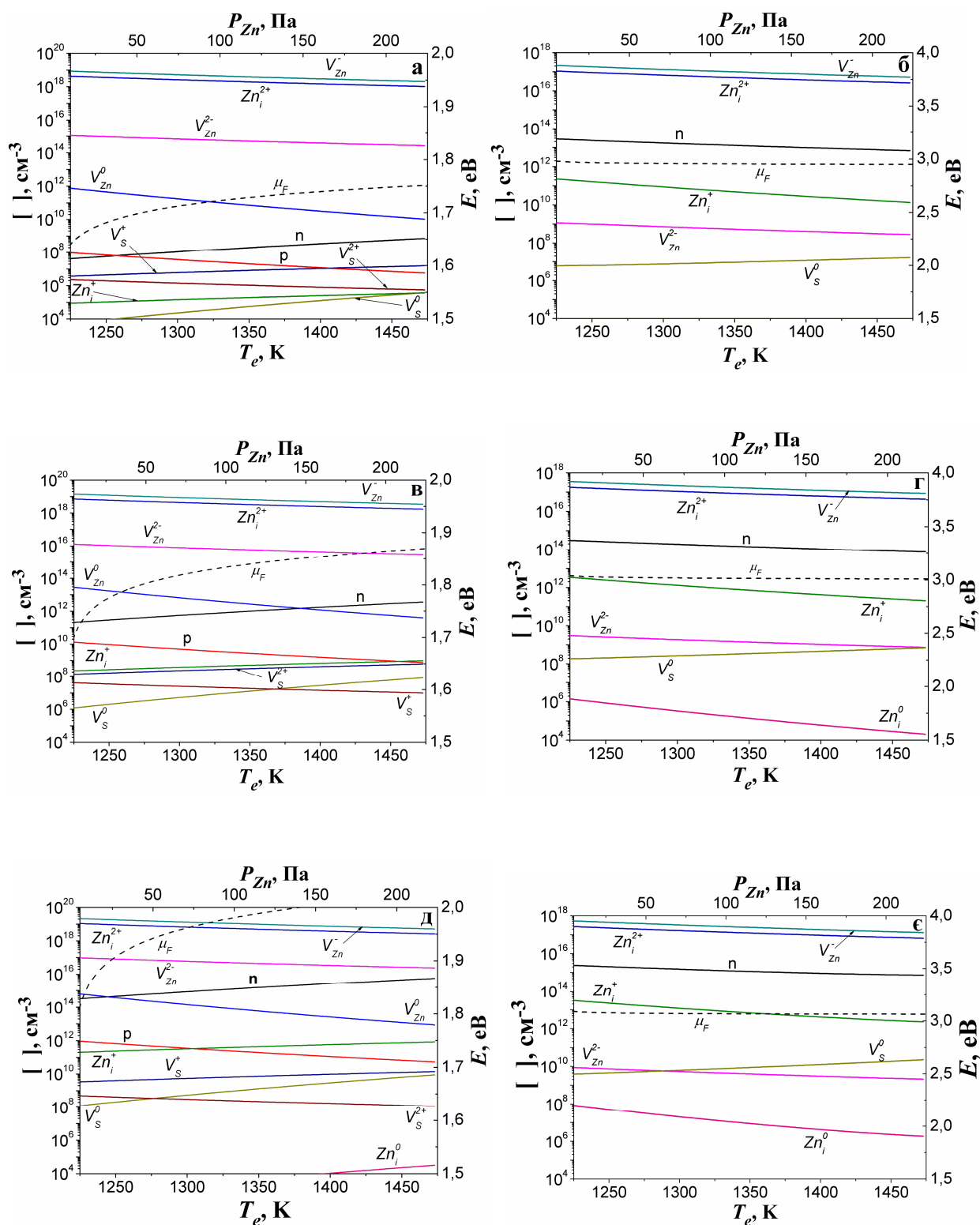


Рис. 4.7. Залежність концентрації власних ТД, носіїв струму та енергії Фермі в плівках ZnS від температури випарника T_e при різних температурах підкладки T_s (623 К (а, б); 773 К (в, г); 973 К (д, е)): повна рівновага (а, в, д,); гартування до $T = 293$ К (б, г, е)

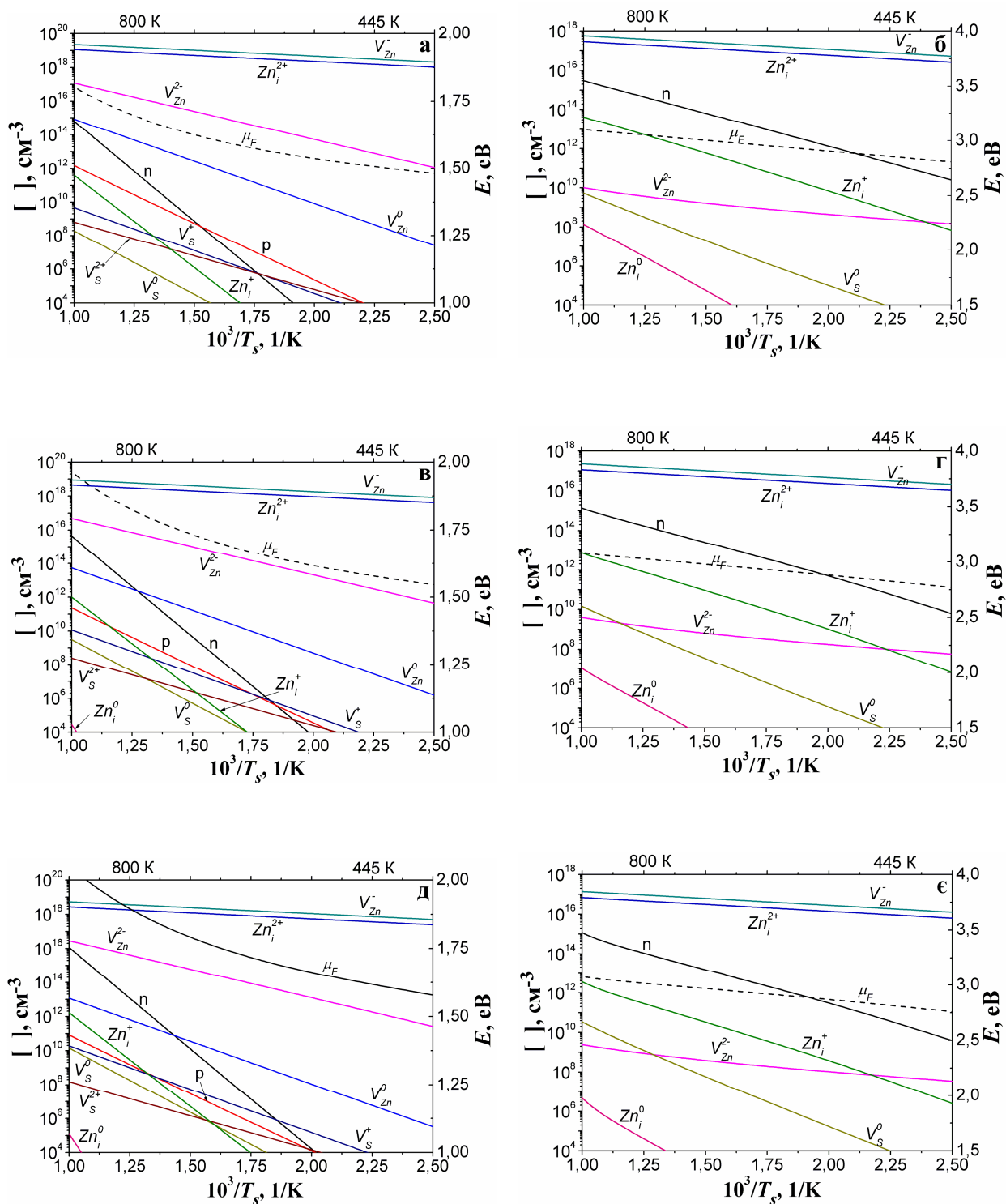


Рис. 4.8. Залежність концентрації ТД в плівках ZnS від зворотної температури підкладки $10^3/T_s$, при різних температурах випарника T_e (1223 К (а, б); 1373 К (в, г); 1473 К (д, є)): повна рівновага (а, в, д); гартування до $T = 293$ К (б, г, є)

Як видно з рисунків, концентрація вільних носіїв заряду, ТД та положення рівня Фермі в плівках суттєво залежать від їх умов нанесення. У всьому дослідженому діапазоні фізико-технологічних умов конденсації домінуючими ТД дефектами у шарах як не загартованих так і загартованих є V_{Zn}^- та Zn_i^{2+} . Крім цього у помітній концентрації у повільно охолоджених плівках присутні двозаряджені вакансії цинку V_{Zn}^{2-} , в той час як у загартованих шарах спостерігаються міжвузлові однозаряджені атоми цинку Zn_i^+ . Усі нейтральні ТД мають концентрацію суттєво нижчу ніж заряджені і їх присутністю у сполуці можна знехтувати.

Як свідчать результати розрахунків, практично у всьому інтервалі температур конденсації плівки ZnS мають електронний тип провідності. Лише у вузькому інтервалі температур підкладки при $T_s < (600-550) ^\circ\text{C}$ та при встановленні рівноважного стану дефектів можуть бути отримані плівки *p*-типу провідності. Але реально ці фізико-технологічні умови реалізувати неможливо. Таким чином, результати моделювання добре співпадають з експериментальними, які свідчать, що монокристали та плівки нелегованого сульфїду цинку завжди мають електронний тип провідності.

Як видно з рис. 4.7 та 4.8 при збільшенні температури випарника та підкладки збільшується провідність плівок, однак концентрація власних носіїв заряду при цьому не перевищує $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а у багатьох випадках становить $10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Гартування шарів приводить до деякого збільшення їх провідності порівняно зі зразками охолодженими повільно. Таким чином, результати моделювання свідчать про те, що плівки ZnS у широкому діапазоні температур конденсації залишаються високоомними. Ці висновки теж непогано корелюють з даними отриманими при вимірюванні провідності плівок ZnS як нами так і іншими авторами [68, 70].

Висновки до розділу 4

1. Вигляд ВАХ високотемпературних конденсатів ZnS у подвійному логарифмічному масштабі виявився характерним для протікання інжекційних струмів. З аналізу ВАХ СОПЗ у плівках ZnS нами виявлені пасткові рівні з глибиною залягання $E_t = (0,22 - 0,25)$ еВ та концентрацією $N_t = 5 \cdot 10^{14} - 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Знайдені ЛС можуть бути обумовлені присутністю міжвузельного атома цинку Zn_i^{2+} .

2. З аналізу залежностей провідність-температура на їх лінійних ділянках у відповідності до рівняння Арреніуса нами визначена енергія активації провідності. Вона становить: $E_{a1} = 0,03$ еВ; $E_{a2} = (0,07-0,08)$ еВ, $E_{a3} = 0,15$ еВ; $E_{a4} = (0,23-0,24)$ еВ; $E_{a5} = 0,33$ еВ; $E_{a6} = 0,46$ еВ; $E_{a7} = 0,87$ еВ. Рівні з енергією активації $E_a = 0,15$ еВ та $E_a = (0,22-0,24)$ еВ можна пов'язати з одно Zn_i^+ та двічі Zn_i^{2+} зарядженим міжвузловим атомом цинку.

3. Аналіз спектрів низькотемпературної люмінесценції свідчить, що домінуючим типом дефектів у плівках сульфїду цинку отриманих при низьких температурах підкладки ($T_S = 393-613$ К) є V_{Zn} (дефект по Шоткі). У плівках отриманих при більших температурах нанесення ($T_S = 653-893$ К) виявлені також вакансії сірки та міжвузлові атоми цинку (дефект по Френкелю).

4. З метою вибору адекватної моделі дефектоутворення у ZnS з використанням традиційного квазіхімічного підходу проведено розрахунок концентрації нейтральних та заряджених ТД, вільних носіїв струму у монокристалах сульфїду цинку у залежності від умов післяростової обробки.

5. Вперше проведено вивчення процесів дефектоутворення у плівках ZnS отриманих у квазірівноважних умовах. Результати розрахунку у типовому для конденсації плівок методом КЗО діапазоні температур випарника ($T_e = 1200-1500$ К) та підкладки ($T_S = 400-1000$ К), дозволили встановити, що домінуючим типом дефектів у плівках є однозаряджені вакансії цинку V_{Zn}^- та двозаряджені міжвузлові атоми цинку Zn_i^+ . Концентрація нейтральних дефектів у шарах ZnS виявилася суттєво нижчою концентрації заряджених. У всьому діапазоні температур конденсації плівки мають *n*-тип провідності.

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$

Як матеріал вікон плівкових СЕ на базі поглинаючих шарів CdTe, CIS та CIGS традиційно використовується сульфід кадмію n -типу ($E_g = 2,42$ eV) [25, 151, 202]. На сьогоднішній день максимальний ККД кращих плівкових фотоперетворювачів на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ становить 16,5% [203, 204], але темпи його зростання суттєво уповільнилися, слід сказати що останній позитивний результат був отриманий у 2004 році. Вважається, що збільшення ККД СЕ з поглинаючим шаром CdTe, можна досягти шляхом заміни матеріалу оптичного вікна, що стимулювало пошук відповідних широкозонних напівпровідників [151, 152, 205]. Одним з таких перспективних матеріалів є ZnS.

Основним недоліком ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ є велика неузгодженість періодів ґратки контактуючих матеріалів ($\sim 18\%$), що суттєво знижує ефективність СЕ на їх основі (ККД $\sim 4\%$) [151, 152]. Однак завдяки тому, що ZnS має однаковий тип кристалічної ґратки з CdTe та утворює з останнім ряд твердих розчинів, можлива компенсація різниці періодів решітки цих матеріалів шляхом утворення на границі розділу напівпровідників перехідних шарів. Ці тверді розчини можуть виникати як природним шляхом в процесі дифузії компонентів сполук протягом часу отримання гетеросистем, так і можуть бути створенні штучно [151].

Вивченню механізмів струмоперенесення через ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ та основних параметрів шарів що утворюють гетеросистему і присвячений цей розділ дисертаційної роботи. Крім цього, в дослідженні здійснена спроба виявлення умов утворення вищеописаних твердих розчинів та додаткових фаз на межі контактуючих матеріалів в залежності від зміни фізико-технологічних умов отримання гетеросистем.

5.1. Морфологія поверхні гетеропереходів ZnS/CdTe [206]

У роботі [183] було досліджено вплив фізико-технологічних умов конденсації у КЗО на структурні та субструктурні характеристики тонких плівок CdTe і визначені оптимальні режими отримання шарів з найкращими з точки зору використання у СЕ властивостями (однофазність, висока текстурованість, великі розміри стовпчастих кристалітів та ОКР, малий рівень мікродеформацій, низька концентрація дислокацій, тощо): $T_S = 823$ К, $T_e = 893$ К. Ці режими і були використані при нанесенні плівок CdTe.

Шари ZnS конденсувалися, як при низьких температурах підкладки ($T_S = 523$ К) коли дифузією в процесі нанесення на підшар CdTe можна було знехтувати, так і при високих ($T_S = 773-823$ К), коли ці процеси повинні бути більш інтенсивними. Як вказувалося раніше виготовлено дві серії зразків, що відрізнялися порядком нанесення шарів CdTe і ZnS на підкладку.

На рис. 5.1 представлені типові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CdTe, ZnS, що утворюють ГП, та перехідної області між ними. Для дослідження морфології конденсатів нами використовувалися зразки 1-ї серії (див. розділ 2).

Аналіз мікроструктури показав, що плівки CdTe на підшарі ZnS складаються з зерен різних фракцій, як мілких (2-3 мкм) так і значно крупніших (до 20 мкм). На поверхні крупних кристалітів добре розрізняються сходинки росту (рис. 5.1, в). Середній розмір зерен плівок CdTe складає ~ 7 мкм. Останні значення є суттєво більшими за розмір кристалітів у структурах CdTe/скло, отриманих при тих же технологічних умовах [183, 207]. Це може свідчити про певну орієнтуючу роль плівок сульфїду цинку. Плівки ZnS на склі мають більш однорідну кристалічну структуру (рис. 5.1, а), а їх середній розмір кристалітів є значно меншим ніж у плівках CdTe і становить ~ 1 мкм. Аналогічні результати отримані нами в роботі [190].

Товщина отриманих плівок CdTe складала $l \sim 10$ мкм, конденсати ZnS в основному мали меншу товщину $l = (2-3)$ мкм, оскільки вони повинні добре пропускати сонячне випромінювання до поглинаючого шару з телуриду кадмію. Слід відмітити достатньо добру адгезію між плівками, що утворюють ГП, незважаючи на деяку різницю коефіцієнтів лінійного розширення матеріалів ($6,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для ZnS та $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для CdTe) [208].

На рис. 5.1 б показана перехідна область між плівкою

ZnS та CdTe. Як видно з рисунка, спостерігається певне збільшення розміру кристалітів CdTe у напрямі руху ZnS \rightarrow CdTe. Це пояснюється зростанням товщини шару цього халькогеніду. З фрактограми ГП (рис. 5.1, г) видно, що плівки телуриду кадмію мають виражену стовпчасту структуру росту, в той же час шари ZnS складаються з ряду зерен розташованих одне над одним. На межі розділу матеріалів простежується деякий прошарок зі зміненою структурою, який на нашу думку обумовлений утворенням твердих розчинів між халькогенідами.

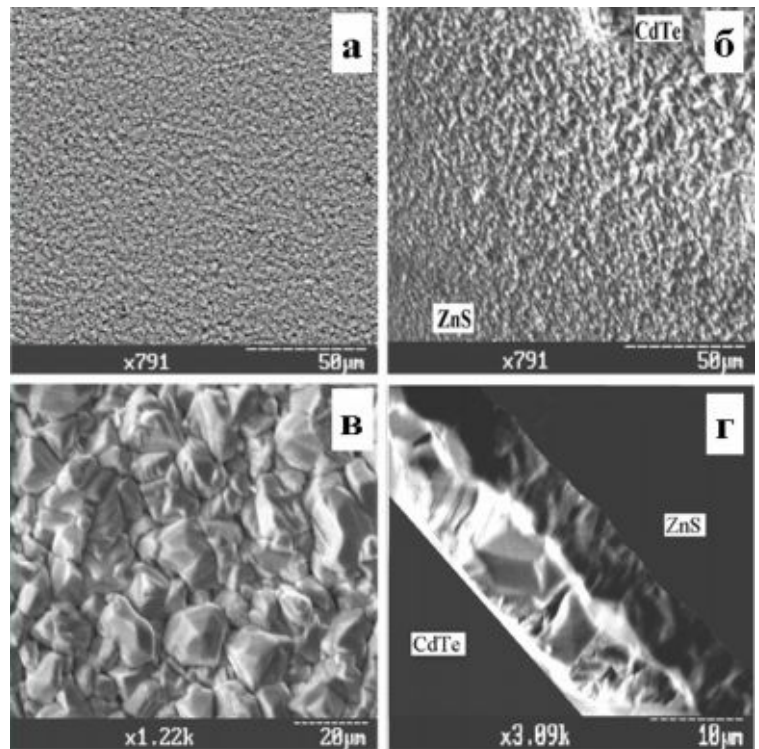


Рис. 5.1. Мікроструктура поверхні плівок ZnS на склі (а) і CdTe на ZnS (б); перехідна область між плівкою ZnS і CdTe (б); фрактограма ГП ZnS/CdTe (г).
Режими конденсації ZnS: $T_e = 1173 \text{ K}$, $T_s = 785 \text{ K}$; CdTe: $T_e = 893 \text{ K}$, $T_s = 823 \text{ K}$

5.2. Структурні та субструктурні властивості шарів в гетеросистемі ZnS/CdTe [206, 209]

Типові дифрактограми отримані від плівок ZnS на склі та гетероструктури ZnS/CdTe наведені на рис. 5.2. Для рентгенографічних досліджень нами використовувалися зразки 2-ї серії (див. розділ 2). Аналіз рентгенограм показав, що плівки ZnS одержані у інтервалі температур з $T_S < 573$ К на скляних підкладках мають кубічну структуру сфалериту. Гексагональна фаза в таких конденсатах рентгенографічно не виявляється.

Як правило, на дифрактограмах реєструються відбивання від площин (111), (311), (222), (331) кубічної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків є піки (111), що свідчить про наявність у плівках яскраво вираженої текстури. При $T_S > 573$ К в плівках ZnS з'являються сліди гексагональної фази (вюрциту), кількість якої збільшується при зростанні температури конденсації (рис. 5.2, а).

Дифрактограми від двошарових структур ZnS/CdTe є значно складнішими ніж від одношарових, що затрудняє фазовий аналіз зразків. Як видно з рис. 5.2, б, на цих дифрактограмах фіксуються піки від кристалографічних площин кубічних фаз ZnS та CdTe, а при підвищених температурах конденсації T_S і гексагональної фази сульфіду цинку. Детальна розшифровка рентгенограми від ГП де шар ZnS отриманий при $T_S = 823$ К за даними JCPDS [162] наведена у табл. 5.1. Слід звернути особливу увагу на те, що при зростанні температури конденсації сульфіду цинку до $T_S = 773$ К на рентгенограмах з'являються додаткові піки на кутах $2\theta = 24,60^\circ$ та $29,12^\circ$. При подальшому підвищенні температури осадження конденсатів ($T_S = 823$ К) інтенсивність вказаних піків дещо зростає, у той самий час фіксується виникнення нового піку на кутах $2\theta \sim 50,50^\circ$.

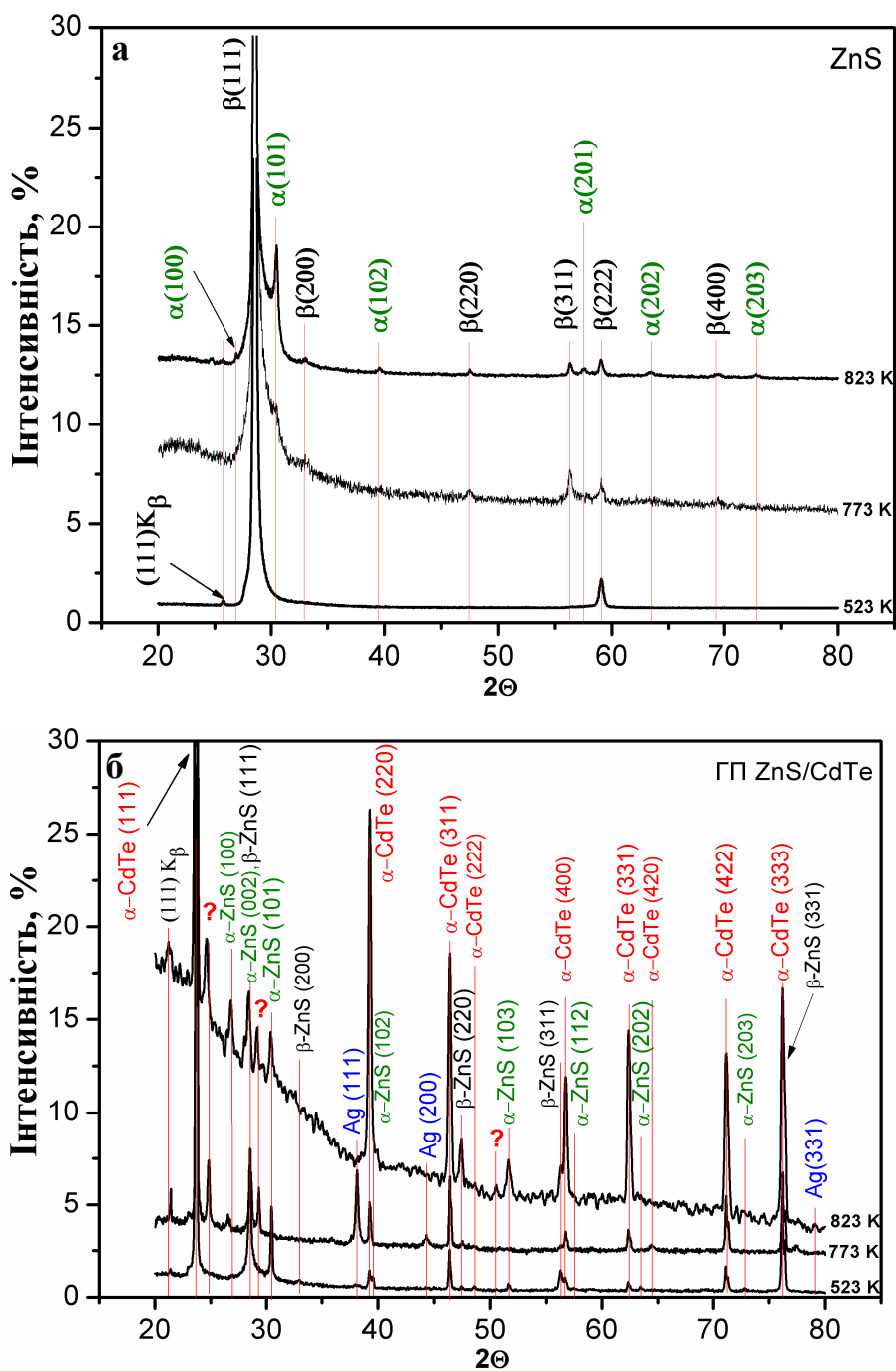


Рис. 5.2. Дифрактограми від плівок ZnS на склі (а) та підшарі CdTe (б) отриманих при різних температурах осадження (вказані на рисунках)

Аналіз дифрактограм свідчить, що лінії на вказаних кутах не пов'язані з відбиваннями від кристалографічних площин халькогенідів ZnS і CdTe, а також інших сполук, що могли утворитися внаслідок окислення зразків на повітрі (ZnO, CdO, TeO₂ тощо). В зв'язку з цим, можна зробити припущення про утворення на межі розділу двох халькогенідів твердих розчинів невідомого хімічного складу, наприклад, Cd_xZn_{1-x}S, Cd_xZn_{1-x}Te, CdS_xTe_{1-x} або ZnS_xTe_{1-x}. Виходячи з цього, факт зростання інтенсивності неіндексованих піків зі збільшенням T_S стає зрозумілим – адже при конденсації плівки ZnS на CdTe при високих температурах відбувається більш інтенсивна взаємна дифузія атомів напівпровідників, що з більшою ймовірністю може привести до виникнення нових фаз. Враховуючи те, що коефіцієнти дифузії металів у сполуках A₂B₆ значно більші ніж халькогену [101], то на межі розділу в першу чергу слід очікувати утворення твердих розчинів виду Cd_xZn_{1-x}S або Cd_xZn_{1-x}Te. В подальшому нами зроблена спроба визначити приблизний склад цих розчинів за їх періодом ґратки, та відомими літературними даними про залежність a від x .

Прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки шарів ZnS та CdTe було проведено нами за допомогою екстраполяційних методів Бредлі-Джея та Нельсона-Рілі [163-165]. Отримані результати наведені у табл. 5.2. Як видно з таблиці значення a , c знайдені двома різними методами непогано корелюють між собою. Однак, оскільки значення періоду ґратки отримані за методом Нельсона-Рілі є більш точними, в подальшому будемо обговорювати саме їх.

Експериментальні значення сталої ґратки сфалеритної фази у плівках ZnS ($a = 0,54085-0,54175$ нм) та CdTe ($a = 0,64805-0,64845$ нм) непогано співпадають з даними JCPDS ($a = 0,54060$ нм – ZnS, $a = 0,64820$ нм – CdTe). При цьому помітна тенденція до зменшення a обох матеріалів при зростанні температури осадження ZnS.

Таблиця 5.1

Фазовий аналіз гетеросистеми ZnS/CdTe в якій плівка ZnS отримана при $T_S = 823$ К (виділеним шрифтом вказані піки від ймовірного твердого розчину сполук)

Досліджуваний зразок				JCPDS		α -CdTe	β -ZnS	α -ZnS	TP
Пік	d , нм	2θ	I	2θ	I				
1	0,37511	23,70	100	23,76	100	(111)	-	-	-
2	0,36157	24,60	5,16	-	-	-	-	-	?
3	0,33261	26,78	4,42	27,08	100	-	-	(100)	-
4	0,31421	28,38	5,62	28,56 (28,69)	100	-	(111)	(002)	-
5	0,30639	29,12	2,85	-	-	-	-	-	?
6	0,29397	30,38	3,59	30,70	100	-	-	(101)	-
7	0,22937	39,24	27,35	39,28	60	(220)	-	-	-
8	0,19560	46,38	24,03	46,43	30	(311)	-	-	-
9	0,19171	47,38	4,05	47,51	51	-	(220)	-	-
10	0,18056	50,50	1,57	-	-	-	-	-	?
11	0,17698	51,60	3,68	51,90	100	-	-	(103)	-
12	0,16334	56,27	3,59	56,29	30	-	(311)	-	-
13	0,16220	56,70	12,43	56,77	6	(400)	-	-	-
14	0,14876	62,37	22,84	62,40	10	(331)	-	-	-
15	0,13237	71,17	21,45	71,21	10	(422)	-	-	-
16	0,12915	73,22	1,10	73,32	40		-	(203)	-
17	0,12483	76,20	29,93	76,27	4	(333), (511)	-	-	-
18	0,12457	76,42	1,20	76,8	9	-	(331)	-	-

Для гексагональної фази плівок ZnS отримані такі значення параметрів кристалічної ґратки $a = 0,3806-0,3830$ нм та $c = 0,6227-0,6266$ нм ($c/a = 1,64$). Ці величини також досить добре корелюють з даними наведеними у JCPDS: $a = 0,3811$ нм; $c = 0,6234$ нм ($c/a = 1,64$).

Таблиця 5.2

Результати прецензійного визначення періоду ґратки ZnS та CdTe методами Бредлі - Джея та Нельсона - Рілі

T_s , К	Фаза	a , нм	c , нм	a , нм	c , нм	JCPDS
		$a(c) - \cos^2\theta$		$a(c) - 1/2\cos^2\theta$ ($1/\sin\theta + 1/\theta$)		
523	CdTe	0,64775	-	0,64845	-	$a = 0,64820$
	β -ZnS	0,54085	-	0,54175	-	$a = 0,54060$
	α -ZnS	0,3825	0,6258	0,3830	0,6266	$a = 0,3811,$ $c = 0,6234$
773	CdTe	0,64750	-	0,64835	-	$a = 0,64820$
	β -ZnS	0,53865	-	0,54090	-	$a = 0,54060$
823	CdTe	0,64700	-	0,64805	-	$a = 0,64820$
	β -ZnS	0,53860	-	0,54085	-	$a = 0,54060$
	α -ZnS	0,3754	0,6141	0,3806	0,6227	$a = 0,3811,$ $c = 0,6234$

Нами також, здійснена спроба визначення періоду ґратки твердого розчину, що за припущенням виникає на межі поділу халькогенідів. При цьому вважалося, що пік на кутах $2\theta = 24,60^0-24,80^0$ є першим відбиттям від цієї фази та має серед інших дифракційних максимумів речовини найбільшу інтенсивність. З літературних джерел відомо, що трикомпонентна сполука $Cd_xZn_{1-x}Te$ в основному існує у формі сфалериту, в той час як сполука $Cd_xZn_{1-x}S$ – вюрциту [153, 208, 210]. Тоді пік на кутах $2\theta = 24,60^0-24,80^0$ може належати або кубічній фазі $Cd_xZn_{1-x}Te$ і є відбиттям від площини (111) або гексагональній фазі $Cd_xZn_{1-x}S$ і є відбиттям від площини (100).

В подальшому для цих двох фаз за відомими співвідношеннями, що пов'язують сталі a , c , d та θ [165] нами розраховувалися теоретичні кути відбиття від різних кристалографічних площин матеріалів. Розрахунки

проводилися для різних значень параметрів кристалічної ґратки вюрцитної та сфалеритної фаз. В результаті цієї процедури було встановлено що при жодному значенні сталих a , c та їх відношення c/a гексагональної фази досягти співпадання розрахункових кутів відбиття та отриманих експериментально не можливо. Одночасно це вдається зробити якщо вважати що тверді розчини мають кубічну ґратку. Приклад розрахунків кутів відбиття для цієї фази наведений у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Розрахунок кутів відбиття від ґратки твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Te$
(виділеним шрифтом вказані порівнювані піки)

(hkl)	d , нм	$2\theta_{\text{розрах}}$	$2\theta_{\text{експер}}$
$T_S=773$ К, $a=0,62535$ нм			
(111)	0,359302	24,758	24,765
(200)	0,311165	28,664	29,256
(220)	0,220027	40,983	-
(311)	0,187640	48,472	-
(222)	0,179651	50,776	50,777
(400)	0,155583	59,349	-
(331)	0,142772	65,299	-
(420)	0,139157	67,216	-
(422)	0,127033	74,651	-
(333)(511)	0,119767	80,045	-
$T_S=823$ К, $a=0,62235$ нм			
(111)	0,361052	24,636	24,637
(200)	0,312680	28,522	29,141
(220)	0,221098	40,776	-
(311)	0,188553	48,222	-
(222)	0,180526	50,513	50,513
(400)	0,156340	59,033	-
(331)	0,143467	64,943	-
(420)	0,139835	66,848	-
(422)	0,127651	74,228	-
(333)(511)	0,120351	79,584	-

Як видно з таблиці, спостерігається майже повне співпадання розрахункових кутів відбиття та виявлених на дифрактограмах якщо період сталої ґратки твердого розчину дорівнює $a = 0,62535$ нм для ГП де шар ZnS нанесений при $T_S = 773$ К та $a = 0,62235$ нм при $T_S = 823$ К. Зареєстровані і неіндексовані піки таким чином належать відбиттям від площин (111), (200)

та (222) кубічної фази твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ з вказаними періодами ґратки. Відносно висока інтенсивність ліній (111) та (222) від цих розчинів до того ж свідчить про їх текстурованість.

Вважаючи, що залежність сталих кристалічної ґратки твердих розчинів від їх складу описується законом Vegarda, можна розрахувати приблизне значення коефіцієнту x твердих розчинів [153, 210]. Однак реальні $a(x)$ -діаграми звичайно дещо відрізняються від вищезгаданого закону, саме тому для знаходження x ми використовували також довідникові дані [208]. Залежність $a(x)$ для твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ побудована на основі цих даних представлена на рис. 5.3.

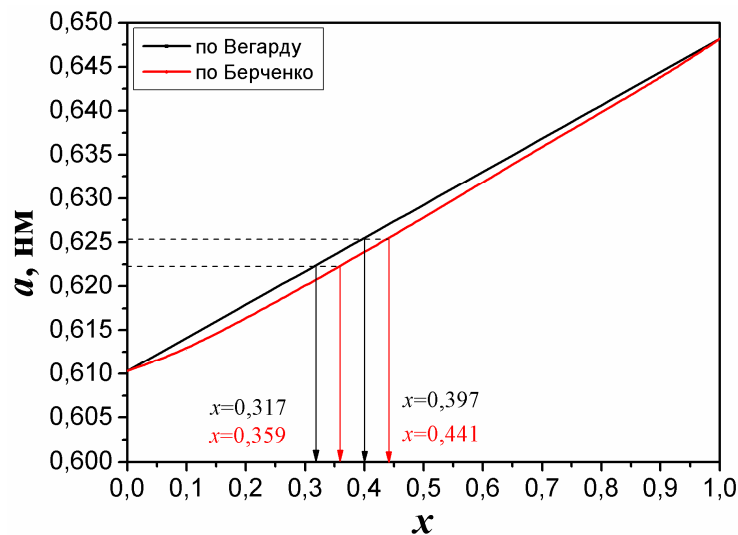


Рис. 5.3. – Розрахунок значення x ТР $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ по $a(x)$ -діаграмі

Як видно з рисунку, при $T_S = 773$ К на межі ГП утворюється твердий розчин з $x = 0,441$, а при $T_S = 823$ К – $x = 0,359$. В подальшому, за фізичним уширенням рентгенівських ліній з використанням апроксимаційного метода Холла, а також за допомогою методу потрійної згортки визначені розміри ОКР та рівень мікронапружень плівок ZnS , CdTe та ТР у ГП. Розрахунки проводились з використанням співвідношень (2.12)-(2.13) у різних кристалографічних напрямках, при цьому через відсутність деяких ліній на отриманих рентгенівських спектрах ряд значень параметрів субструктури знайти не вдалося. Результати розрахунків L та ϵ наведені у таблиці 5.4.

Характеристики субструктури плівок у ГП ZnS/CdTe

Матеріал	(hkl)	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^3$		
		апроксимація за		зі згортки	апроксимація за		зі згортки
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
$T_S = 523$ К							
CdTe/скло	(111)-(333)	80,9	86,2	81,1	0,43	0,06	0,27
	(111)-(222)	176,1	>200	>200	2,10	1,75	1,99
α -ZnS/CdTe	(101)-(202)	116,8	>200	105,6	2,33	2,29	2,57
	(102)-(203)	54,7	59,6	54,9	0,75	0,07	0,53
$T_S = 773$ К							
CdTe/скло	(111)-(333)	80,9	86,2	81,1	0,43	0,06	0,27
β -ZnS/CdTe	(111)-(222)	66,9	182,6	79,1	5,12	5,17	5,46
TP	(111)-(222)	34,4	32,7	34,4	1,16	0,64	3,86
$T_S = 823$ К							
CdTe/скло	(111)-(333)	64,1	66,6	64,2	0,41	0,10	0,24
TP	(111)-(222)	64,1	33,0	37,7	1,60	1,17	3,03

Порівнюючі значення розмірів ОКР (обговорюються дані отримані методом потрійної згортки як найбільш точні) кубічної фази плівок ZnS нанесених на скло ($L = 33,4$ - $39,4$ нм, таблиця 3.2) та підшар CdTe ($L = 79,1$ нм), можна побачити, що в конденсатах нанесених на підшар вони суттєво більші. Це можна пояснити відсутністю перехідного дрібнодисперсного шару на межі розділу матеріалів в наслідок гетероепітаксійного росту плівок ZnS в межах окремих зерен CdTe. Одночасно рівень мікродеформацій в таких плівках ($\varepsilon = 5,46 \cdot 10^{-3}$) є значно вищим ніж у конденсатах нанесених на скляні підкладки ($\varepsilon = (0,83$ - $2,21) \cdot 10^{-3}$). Високий рівень мікродеформацій в напрямі [101] ($\varepsilon = 2,57 \cdot 10^{-3}$) є характерним і для гексагональної фази плівок ZnS на підшарі CdTe, в той же час вони мають великий розмір ОКР – $L = 105,6$ нм. Можливо такі особливості субструктури плівок на підшарі телуриду кадмію обумовлені вбудовуванням ревіпарованих атомів кадмію в кристалічну ґратку ZnS, в результаті чого виникають додаткові мікродеформації.

Присутність на дифрактограмах пари ліній від площин (111)-(222) твердих розчинів дозволила визначити параметри субструктури і в них. Ця фаза характеризується малим розміром ОКР ($L = 34,4$ - $37,7$ нм) та високим рівнем мікродеформацій ($\varepsilon = (3,03$ - $3,86) \cdot 10^{-3}$), що очевидно обумовлено її високою дефектністю.

5.3. Електрофізичні характеристики гетеропереходів $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ [206]

Як показали дослідження, прямі гілки ВАХ ГП $\text{Ag}/n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}/\text{ITO}$ 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 залежностей струм-напруга звичайно спостерігаються для ГП з високим послідовним опором, коли при підвищенні напруги зміщення контактні механізми струмоперенесення змінюються об'ємними [146, 181].

Типові прямі гілки темнових ВАХ гетероструктур $\text{Ag}/n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}/\text{ITO}$ (серія 1, див. розділ 2) побудовані у напівлогарифмічному масштабі наведені на рис. 5.4. Точками на графіках позначені експериментальні дані, прямі лінії проведені методом найменших квадратів за допомогою програмного пакету для чисельного аналізу Origin Pro.

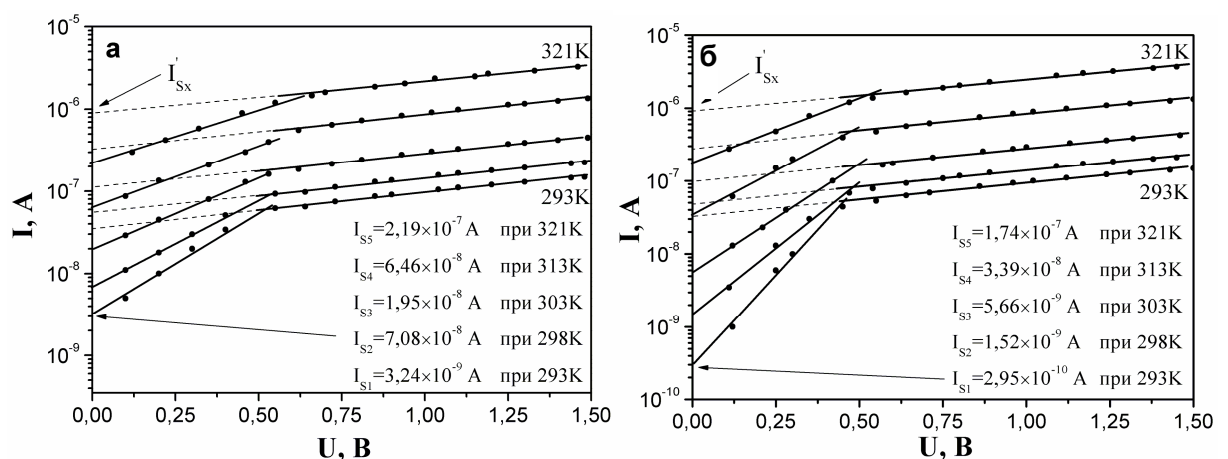


Рис. 5.4. Прямі гілки ВАХ ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$, отримані при різних температурах вимірювання. Режими конденсації ZnS: $T_S = 483$ К (а); $T_S = 785$ К (б)

Тип провідності конденсатів, отриманих в ідентичних технологічних умовах визначений нами в попередніх дослідженнях [196, 207]. Було встановлено, що плівки ZnS мають електронну провідність, а плівки CdTe – діркову.

На ВАХ ГП наведених у напівлогарифмічному масштабі спостерігаються дві ділянки з різними кутами нахилу до осі напруги. При нижчих напругах зміщення ($U < 0,5$ В) 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 [145, 146, 181].

Слід зазначити, що механізм струмоперенесення через ГП в значній мірі визначається станом межі поділу напівпровідників. Відомо [101, 145-146, 181], що при неспівпаданні сталих ґраток матеріалів, що утворюють гетеросистему, яке перевищує 4 %, електричні властивості ГП повністю визначаються поверхневими станами.

Для визначення основних електрофізичних параметрів гетеросистем температурно-залежні ділянки ВАХ лінеаризувалися в координатах $\lg I_s(1/T)$ в той час як температурно-незалежні – в координатах $\lg I_s'(T)$ (рис. 5.4). Далі з використанням співвідношень (2.26-2.28) з отриманих прямих за їх нахилом та значеннями, що відсікалися на осі струмів, знаходилися конкретні значення сталих A , U_{k0} , α і β .

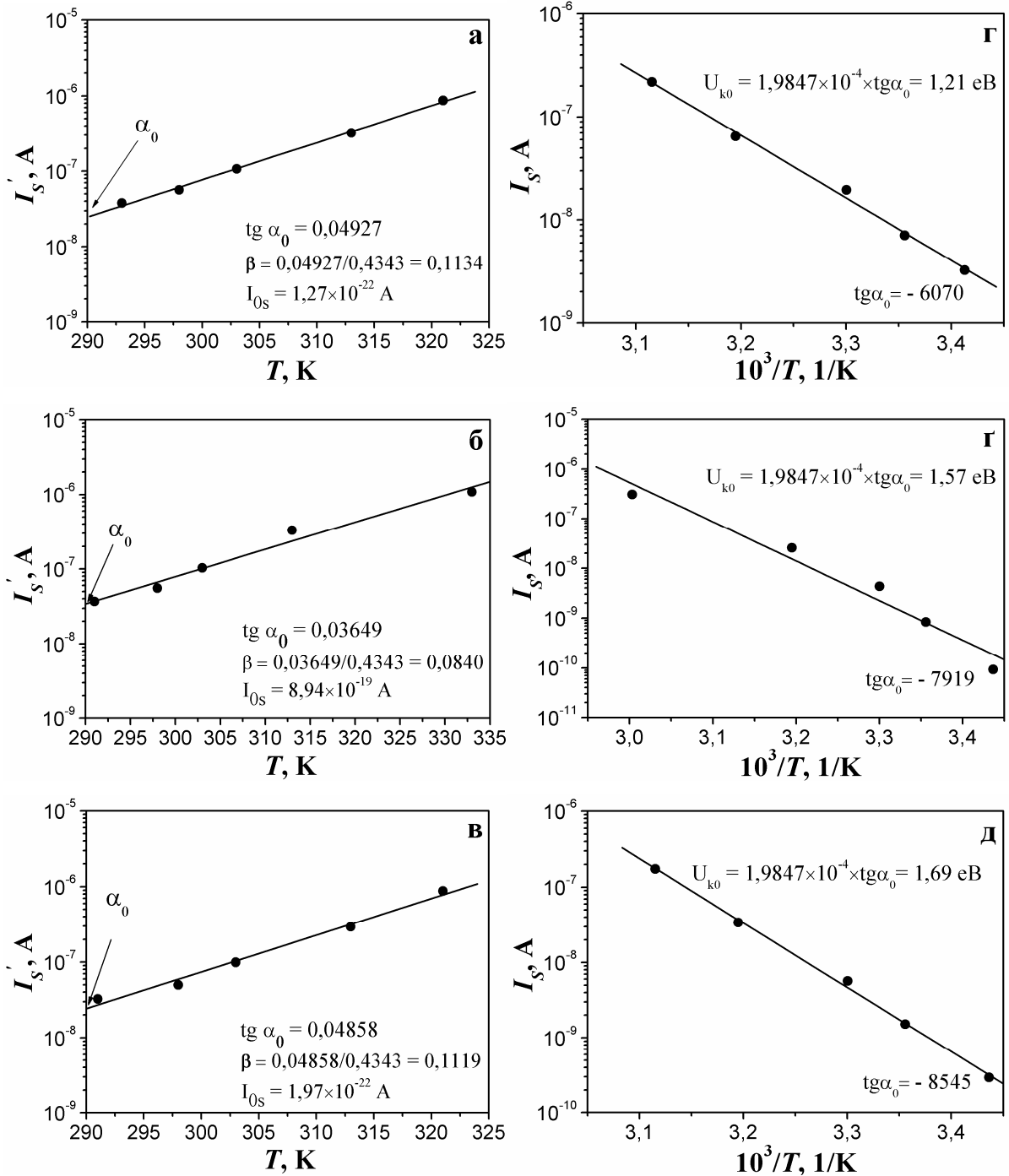


Рис. 5.5. Температурні залежності струму насичення I_s для $U > 0,5 \text{ В}$ (а-в) та $U < 0,5 \text{ В}$ (г-д). Режими конденсації плівок ZnS: $T_s = 483 \text{ К}$ (а, г); $T_s = 623 \text{ К}$ (б, д); $T_s = 785 \text{ К}$ (в, д)

Результати розрахунків систематизовані у таблиці 5.5. Як видно з таблиці, коефіцієнт ідеальності досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 2,70-7,04$. Найнижче значення коефіцієнт ідеальності переходу $A = 2,70$ набуває в системах отриманих при $T_S = 623$ К. Ці результати співпадають з отриманими авторами [148].

Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на ГП $U_{k0} = (1,21-1,69)$ еВ непогано корелюють з розрахованими теоретично: $U_{k0}(\text{теор.}) = \varphi_{\text{CdTe}} - \varphi_{\text{ZnS}} = 5,59-4,12 = 1,47$ еВ (де φ – робота виходу електрона) [211, 212].

При цьому спостерігається збільшення U_{k0} при підвищенні температури осадження плівки ZnS. Це може бути обумовлено зміною фазового складу шару сульфїду цинку та стану межі подїлу напівпровідників.

Таблиця 5.5

Основні електрофізичні параметри ГП n-ZnS/p-CdTe

Температура конденсації шару ZnS T_S , К	Коефіцієнт ідеальності A	Висота потенційного бар'єру U_{k0} , еВ	Параметр α	Параметр β
483	7,04	1,21	0,95	0,11
623	2,70	1,57	0,95	0,08
785	3,51	1,69	1,03	0,11

Параметри α та β від фізико-технологічних режимів отримання ГП залежали слабо, змінюючись в інтервалі $\alpha = 0,951-1,032$ та $\beta = 0,084-1134$. Спільний аналіз ВАХ, температурної залежності струму насичення I_s та сталих, що характеризують струмоперенесення в структурі свідчать, що в ГП n-ZnS/p-CdTe при напругах зміщення $U < 0,5$ В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при $U > 0,5$ В змінюється тунельно-рекомбінаційним.

5.4. Побудова зонної діаграми гетеропереходу $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$

Механізм струмоперенесення через ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ можна уточнити, побудувавши його енергетичну діаграму. Основні сталі двокомпонентних сполук, необхідні для подальших розрахунків цієї діаграми наведені у таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

Деякі характеристики CdTe та ZnS [5, 16, 213]

Параметр	ZnS	CdTe
Ширина ЗЗ E_g , eV	3,68	1,46
Спорідненість з електроном χ , eV	3,9	4,28
Робота виходу електрона ϕ , eV	4,12	5,59
Положення рівня Фермі E_F , eV	0,22	0,15
Діелектрична стала ϵ_0	8,3	10,6
Концентрація донорів N_{DZnS} , м^{-3}	$5,74 \times 10^{22}$	-
Концентрація акцепторів N_{ACdTe} , м^{-3}	-	$1,28 \times 10^{21}$

Побудова діаграм проводилася для ГП отриманих при низьких температурах підклатки коли існуванням твердих розчинів на гетерограниці можна знехтувати. Вважалось також, що рівень Фермі у матеріалах співпадає з рівнем залягання локалізованих станів домінуючих власних точкових дефектів: Te_i^- у CdTe ($E_v + 0,15$ eV) та Zn_i^{2+} у ZnS ($E_c - 0,22$ eV).

При побудові першої діаграми будемо вважати, що межа розділу матеріалів є близькою до ідеальної, на ній відсутні приповерхневі стани, а механізм струмоперенесення через ГП описується моделлю Андерсона [101]. Розриви зон провідності ΔE_c та валентної ΔE_v матеріалів ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ можна визначити використавши вираз [146]:

$$\Delta E_c = |\chi_{ZnS} - \chi_{CdTe}|, \quad \Delta E_v = |E_{gZnS} - E_{gCdTe} - \Delta E_c|. \quad (5.2)$$

Відомо, що сумарний контактний потенціал на гетерограниці, обумовлений різницею робіт виходу матеріалів, дорівнює:

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

Відношення потенціалів V_{CdTe} та V_{ZnS} задається виразом:

$$\frac{V_{ZnS}}{V_{CdTe}} = \frac{N_{ACdTe} \varepsilon_{CdTe}}{N_{DZnS} \varepsilon_{ZnS}}, \quad (5.4)$$

де N_{ACdTe} , N_{DZnS} – концентрації донорів і акцепторів у відповідних матеріалах.

Ці значення були визначені за положенням рівня Фермі у напівпровідниках з використанням статистики Больцмана [120]. Розрахункові значення величин ΔE_c , ΔE_v , V_D , V_{CdTe} та V_{ZnS} для ГП наведено у таблиці 5.7.

Таблиця 5.7

Деякі розраховані характеристики ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$

Параметр	Значення
ΔE_c , eВ	0,38
ΔE_v , eВ	1,84
V_D , eВ	1,47
V_{CdTe} , eВ	0,03
V_{ZnS} , eВ	1,44

З використанням цих значень побудована зонна діаграма ідеального ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$, яка наведена на рис.5.6.

Інший граничний випадок реалізується, коли межа розділу двох матеріалів містить велику кількість приповерхневих станів. У цьому випадку рівень Фермі фіксується на міжфазній границі у визначеному місці (як правило посередині) 33 матеріалу незалежно від його положення в об'ємі. Таким чином поверхня напівпровідника стає подібною до металічної, а ГП може бути представлений як послідовно з'єднанні бар'єри Шоткі між об'ємом першого (другого) напівпровідника і його поверхнею та металоподібний прошарок, який містить диполь між двома поверхнями матеріалів. Основною відмінністю цієї моделі від моделі Андерсона є розривність рівня вакууму. Величина цього розриву визначається енергією диполя χ_m , яка дорівнює різниці поверхневих робіт виходу сполук:

$$\chi_m = \varphi_{ScdTe} - \varphi_{SZnS} = \left(\chi_{CdTe} + \frac{1}{2} E_{gCdTe} \right) - \left(\chi_{ZnS} + \frac{1}{2} E_{gZnS} \right) = 0,73 \text{ eV}. \quad (5.5)$$

Різниця між об'ємною і поверхневою роботами виходу кожного напівпровідника створює бар'єр Шоткі з напругами V_{CdTe} та V_{ZnS} . Оскільки диполь компенсує різницю робіт виходу, то відсутнім є обмін електронами між кристалічними поверхнями кожного з контактуючих матеріалів, і не

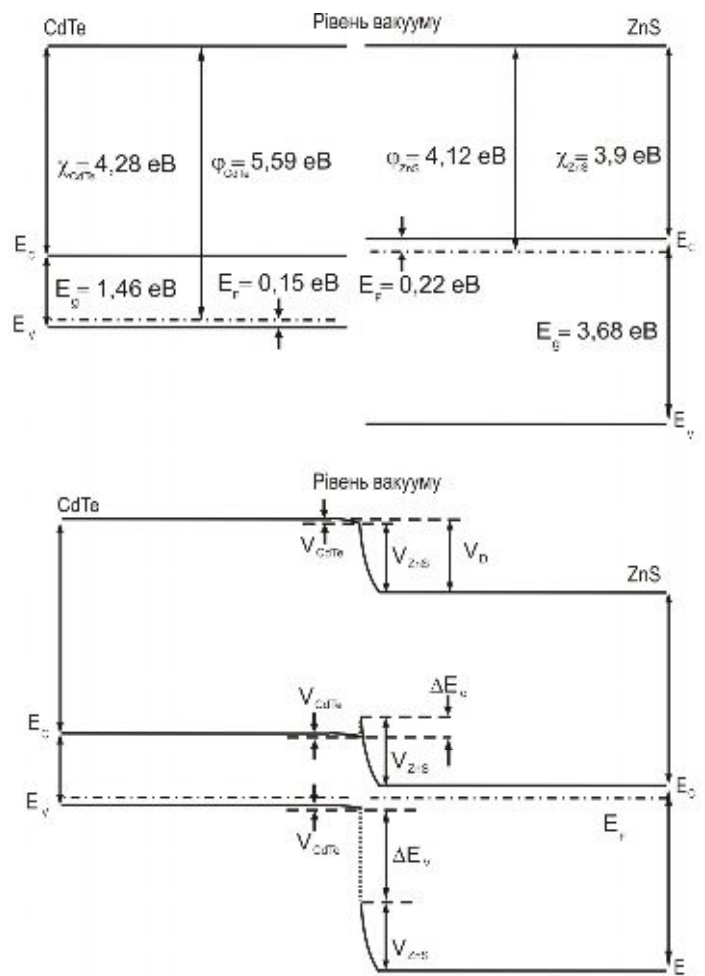


Рис.5.6. Енергетична зонна модель ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ з межею поділу халькогенідів близькою до ідеальної

відбувається вирівнювання енергій електронів на контакті, як це має місце у ідеальній гетеросистемі. Відповідна зонна діаграма ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ з високою дефектністю межі розділу матеріалів наведена на рис. 5.7.

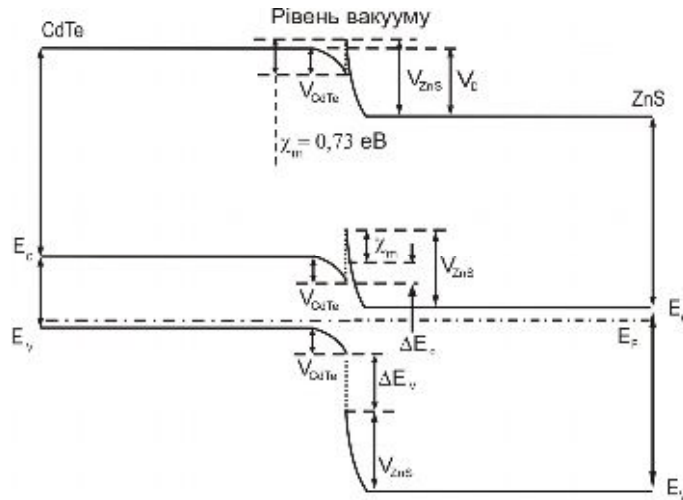


Рис. 5.7. Енергетична зонна модель ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ з урахуванням приповерхневих станів на межі розділу матеріалів

Як ми бачимо у цьому випадку на границі розділу матеріалів виникає «пік» який затруднює перетікання носіїв струму між матеріалами. Наведені енергетичні моделі ГП є граничними випадками, справедливими тоді, коли приповерхневі стани на міжфазній межі або повністю відсутні, або мають дуже високу концентрацію. Реально реалізується проміжний випадок, оскільки стан границі розділу матеріалів визначається дифузійними процесами під час отримання структури при високих температурах підкладки. У ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ має бути врахованим і проміжний шар твердих розчинів на гетерограниці, який фіксується рентгендіфрактометрично.

Висновки до розділу 5

Вперше методом нанесення у КЗО отримані ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$.

1. Дослідження морфології ГП показало, що присутність підшару ZnS приводить до збільшення розміру кристалітів конденсатів CdTe, нанесених в квазірівноважних умовах. Це свідчить про часткове гетероепітаксіальне наростання шару CdTe на підшарі ZnS. Експериментальні значення сталої решітки сфалеритної фази у плівках ZnS ($a = 0,54085\text{-}0,54175$ нм) та CdTe ($a = 0,64805\text{-}0,64845$ нм) непогано співпадають з даними JCPDS ($a = 0,54060$ нм – ZnS, $a = 0,64820$ нм – CdTe).

2. Виявлено, що при зростанні температури конденсації ZnS на підшар CdTe до $T_S \geq 773$ К на рентгенограмах з'являються додаткові піки на кутах $2\theta = 24,60^\circ$, $29,12^\circ$ та $50,50^\circ$, які належать твердому розчину $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0,359 - 0,441$) зі структурою сфалериту, склад якого визначається температурою конденсації.

3. Значення розмірів ОКР кубічної фази плівок ZnS нанесених на скло ($L = 33,4\text{-}39,4$ нм) є суттєво меншими за аналогічні параметри на підшарі CdTe ($L = 79,1$ нм). Одночасно рівень мікродоформаций в таких плівках ($\varepsilon = 5,46 \cdot 10^{-3}$) є значно вищим, ніж у конденсатах нанесених на скляні підкладки ($\varepsilon = (0,83\text{-}2,21) \cdot 10^{-3}$).

4. Коефіцієнт ідеальності досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 2,70\text{-}7,04$. Найнижче значення він набуває в системах отриманих при $T_S = 623$ К. Значення висоти потенціального бар'єра на ГП $U_{k0} = (1,21\text{-}1,69)$ еВ корелюють з розрахованими теоретично. При напругах зміщення $U < 0,5$ В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при $U > 0,5$ В змінюється тунельно-рекомбінаційним.

6. Побудовані зонні енергетичні діаграми ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ для двох випадків: з межою розділу близької до ідеальної та з урахуванням приповерхневих станів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі набув подальшого розвитку напрям матеріалознавства напівпровідникових сполук A_2B_6 , а саме: у результаті комплексного дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних, субструктурних, оптичних та електричних властивостей плівок ZnS і гетеропереходів на їх основі, отриманих при різних фізико-технологічних умовах конденсації, встановлено, що:

1. При низьких температурах підкладки $T_S < 720$ К спостерігається пошаровий ріст плівок, при цьому кристали розміщуються один над одним. Підвищення T_S до рівня 1/3 температури плавлення (720-730 К) ZnS, приводить до зміни механізму росту шарів від пошарового до стовпчастого. Середній розмір зерен у площині плівок при збільшенні T_S зростає від $D_g = 0,1$ мкм до 1-3 мкм ($l \sim 10$ мкм). Визначення морфології поверхні шарів показало, що при підвищенні T_S від 423 К до 863 К її шорсткість збільшується від $R_a = 62$ нм до 147 нм при $l \sim 3$ мкм:

– рентгенодифрактометричний аналіз показав, що плівки ZnS одержані в інтервалі температур $373 < T_S < 573$ К мають кубічну структуру. При $T_S > 573$ К в шарах з'являються сліди гексагональної фази, кількість якої дещо збільшується при зростанні T_S . Період ґратки сфалеритної фази плівок змінюється в інтервалі $a = 0,54060-0,54195$ нм. Для гексагональної фази отримані такі значення параметрів ґратки $a = 0,38015-0,3860$ нм та $c = 0,62195 - 0,63160$ нм ($c/a = 1,64-1,66$);

– уперше з використанням апроксимаційного методу Холла та потрійної згортки визначені розміри ОКР, рівень мікронапружень, концентрація ДП та дислокацій у плівках ZnS. Встановлено, що при збільшенні T_S розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному площині (111) у досліджених шарах, змінюється від 33 до 59 нм, при цьому визначений інтервал температур осадження ($T_S = 600-650$ К), в якому цей розмір є максимальним. Рівень мікрореформацій у конденсагах змінюється в інтервалі $\varepsilon = 0,83 \cdot 10^{-3} - 2,72 \cdot 10^{-3}$, а концентрація ДП становить $\alpha' = 0,02 - 1,51$ %. Отримані в роботі плівки ZnS мають низьку концентрацію дислокацій – $\rho = 10,3-26,9 \cdot 10^{15}$ лін/м², що майже на два порядки менше, ніж у плівках, нанесених аналогічними методами.

2. Вивчення елементного складу та стехіометрії шарів ZnS методом RBS показало, що при підвищенні T_S від 393 К до 993 К та збільшенні l спостерігається суттєве покращення їх стехіометрії з $\gamma = 0,79$ до $\gamma = 1,07$. Ці результати уточнені методом енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу ($\gamma = 1,01-1,14$). Основні домішки, які зафіксовані в отриманих плівках, це: Si, Ca, Na, K, O – спостерігаються в основному на інтерфейсі плівка-підкладка як складові останньої, а також Ag, W, C – технологічні домішки. Концентрація домішок не перевищує 1-2 ат.%. Аналіз свідчить про практично повну відсутність (до точності методу) у плівках ZnS домішок кисню як до, так і після відпалу їх на повітрі.

3. Дослідження оптичних характеристик плівок показало, що при $\lambda > 490-500$ нм вони мають дуже високий коефіцієнт пропускання, який наближається до 75-95%. Коефіцієнт відбиття світла R від отриманих нами шарів не перевищував 1-2 %. Крім цього, при зростанні T_S відбувається збільшення ширини ЗЗ матеріалу E_g від 3,68 до 3,82 еВ.

– у результаті проведених досліджень визначені фізико-технологічні умови конденсації високотекстурованих, структурно-досконалих полікристалічних плівок ZnS із низьким рівнем мікрореформацій, концентрацією дислокацій, ДП та малим відхиленням від стехіометрії ($T_e = 1173-1273$ К, $T_S = 573-973$ К). Завдяки високим значенням коефіцієнтів пропускання і заломлення та низькому рівню відбивання світла вони можуть бути перспективними для використання у СЕ.

4. З використанням методів аналізу ВАХ СОПЗ, $\sigma(T)$ - залежностей та люмінесцентних досліджень у ЗЗ полікристалічного матеріалу, з електронною провідністю, виявлені ЛС з енергіями залягання: $E_{a1} = 0,03$ еВ; $E_{a2} = (0,07-0,08)$ еВ, $E_{a3} = 0,15$ еВ; $E_{a4} = (0,23-0,24)$ еВ; $E_{a5} = 0,33$ еВ; $E_{a6} = 0,46$ еВ; $E_{a7} = 0,87$ еВ; $E_{a8} = 1,94$ еВ; $E_{a9} = 2,34$ еВ; $E_{a10} = 2,59$ еВ; $E_{a11} = 2,97$ еВ; $E_{a12} = 3,13$ еВ. За літературними даними проведена часткова ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним ТД, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам. Запропонована модель залягання рівнів власних точкових дефектів у нелегованому ZnS.

5. Уперше проведений розрахунок ансамблю ТД у плівках ZnS отриманих у квазірівноважних умовах, при цьому використовувалися моделі, набори

констант та алгоритми розрахунку, апробовані на монокристалах:

– результати моделювання у типовому для конденсації плівок методом КЗО діапазоні температур випарника ($T_e = 1200-1500$ К) та підкладки ($T_s = 400-1000$ К) дозволили встановити, що домінуючим типом дефектів у плівках є однозаряджені вакансії цинку V_{Zn}^- та двозаряджені міжвузлові атоми цинку Zn_i^+ . Концентрація нейтральних дефектів у тонких шарах ZnS виявилася суттєво нижчою за концентрацію заряджених;

– у всьому діапазоні температур конденсації плівки мають *n*-тип провідності, що добре узгоджується з експериментальними результатами вивчення монокристалів та плівок сполуки. Визначені фізико-технологічні режими осадження, що дозволяють отримувати свіжесконденсовані та загартовані плівки з концентрацією вільних носіїв заряду в інтервалі 10^8-10^{16} см⁻³.

6. Методом КЗО отримані ГП *n*-ZnS/*p*-CdTe. Показано, що у разі нанесення плівок ZnS на підшар CdTe при низьких температурах підкладки ($T_s < 773$ К), вплив цього підшара на структурні та субструктурні особливості плівок ZnS є незначним:

– при підвищенні температури конденсації до 773 К у плівках ZnS на підшарі збільшуються розмір зерен та ОКР, покращується досконалість текстури. При цьому на міжфазній межі формується прошарок твердого розчину $Cd_xZn_{1-x}Te$ ($x = 0,36 - 0,44$) зі структурою сфалериту, склад якого визначається температурою конденсації. Він має дуже дефектну структуру з високим рівнем мікродоформаций $\varepsilon = (3,03-3,86) \cdot 10^{-3}$ та малим розміром ОКР $L = (34,4-37,7)$ нм;

– дослідження темнових ВАХ ГП показало, що коефіцієнт ідеальності досліджених ГП змінюється в діапазоні $A = 2,70-7,04$. Найнижчого значення він набуває у системах отриманих при $T_s = 623$ К. При напругах зміщення $U < 0,5$ В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при $U > 0,5$ В змінюється на тунельно-рекомбінаційний;

– побудовані зонні енергетичні діаграми ГП *n*-ZnS/*p*-CdTe для двох випадків – з межею поділу, близькою до ідеальної та з урахуванням приповерхневих станів.

ПРИМІТКИ

На закінчення автор висловлює подяку науковому керівнику, кандидату фізико-математичних наук, докторанту кафедри прикладної фізики СумДУ Опанасюку А.С. за постановку задачі і постійну кореляцію наукових досліджень за темою дисертаційної роботи. Завідувачу кафедри прикладної фізики, проф. Проценку І.Ю. та проректору з наукової роботи СумДУ проф. Черноусу А.М. за базові наукові знання в галузі плівкового матеріалознавства, професору кафедри фізичної електроніки, Перекрестову В.І за проведення електронномікроскопічних досліджень, співробітникам Інституту прикладної фізики НАН України, Дуванову С.М. та Крамченкову А.Б. за допомогу в постановці та проведенні експериментів на прискорювачах елементарних частинок, старшому науковому співробітнику Інституту прикладної фізики НАН України, кандидату фізико-математичних наук Данильченку С.М. за консультації при обробці даних рентгеноструктурних досліджень.

Крім цього, хочу висловити глибоку подяку колективам лабораторій «Нерівноважних процесів в матеріалах електронної техніки» та «Нових технологій в фізиці та техніці НВЧ» за участь в обговоренні результатів дисертаційної роботи та моральну підтримку відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Физика соединений A_2B_6 / [Под ред. Георгобiani А.Н.]. – Москва: Наука, 1986. – 320 с.
2. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. - Москва: Наука, 1987. - 200 с.
3. Hamakawa Y. Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications / Hamakawa Y. – Berlin: Springer, 2004. – 264 p.
4. CIGS solar cell with MBE-grown ZnS buffer layer / M.M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells . – 2009. – V. 93 (6). – P. 970-972.
5. Bhargava R.N. Properties of wide-bandgap II-VI Semiconductor / Bhargava R.N. – London: INSPEC, 1997. – 320 p.
6. Brafman O. Optical Band Gap and Birefringence of ZnS Polytypes / O. Brafman and I. Steinberger // Phys. Rev. – 1966. - V. 143. - P. 501 - 505.
7. Sharma R. Thermodynamic analysis and phase equilibria calculations for the Zn-Te, Zn-Se and Zn-S systems / R. Sharma and Y. Chang // Journal of Crystal Growth. – 1988. – V. 88 (2). – P. 193 - 204.
8. High temperature electrical conductivity in Cu-doped ZnS / K. Lott, L. Torn, O. Volobujeva [et al.] // Physica status solidi (b). – 2002. – V. 229 (1). – P. 361-364.
9. Yamamoto T. Materials design for p-type ZnS with blue Ag emission by triple-codoping method /, S. Kishimoto, S. Iida // Physica status solidi (b). – 2002. – V. 229(1). – P. 371–375.
10. P-type doping with N and Li acceptors of ZnS grown by metalorganic vapor phase epitaxy / L. Svob, C. Thiandoume, A. Lusson [et al.] // Appl. Phys. Lett. - 2000. – V. 76 (13). – P. 1695 - 1698.
11. P-type II-VI compounds doped by rare-earth elements / A. Georgobiani, M. Kotljarevsky, V. Kidalov [et al.] // Journal of Crystal Growth. - 2000. – V. 214. – P. 516 - 519.

12. Attempts of Homo p-n Junction Formation in ZnS by Impurity Co-Doping with Vapor Phase Epitaxy / S. Kishimoto, A. Kato, A. Naito [et al.] // *Physica status solidi (b)*. – 2002. – V. 229 (1). – P. 391 – 393.
13. Georgobiani A. Recombination radiation from electrical excitation of ZnS / and I. Steblin. // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*. - 1967. - V. 7(4). – P. 584 - 588.
14. Patent 3670220, United States of America, H0117/62. P-n junctions in ZnSe, ZnS, or ZnS/ZnSe and semiconductor devices comprising such junctions / Zoltan K. Kun, Robert J. Robinson // *United States Patents*. - 1972 . № 317.
15. Mechanical and electronical properties of ZnS under pressure / M. Bilge, S. Kart, H. Kart [et al.] // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2008. – V. 31(1). – P. 29 - 34.
16. Kasap S. *The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* / Kasap S., Capper P. – Berlin: Springer, 2007. – 1406 p.
17. Nadeem M. Optical properties of ZnS thin films / M. Nadeem and W. Ahmed // *Turk. J. Physics*. - 2000. - V. 24. – P. 651 - 659.
18. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник / [Под ред. Новоселова А.В.]. – Москва: Наука, 1979. – 339 с.
19. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники А2В6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // *УФН*. – 1974. – Т. 113 (1). – С. 129 - 155.
20. Yoshimasa A.O. *Electroluminescent displays* / Yoshimasa A. Ono. - New York: World Scientific, 1995. – 170 p.
21. Blue-green laser diodes / M. Haase, J. Qiu, H. Cheng [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 59. – P. 1272 - 1275.
22. Boer K.W. *Advances in solar energy, an annual review of research and development* / Boer K.W., Duffie J.A. – New York: Amer. Solar Energy Soc. Inc., 1988. - 275 p.
23. Low cost CBD ZnS antireflection coating on large area commercial monocrystalline silicon solar cells / U. Gangopadhyay, K. Kyunghae, D.Mangalaraj [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2004. – V. 230. – P. 364 – 370.

24. Hovhannisyan A. Single-Layer Antireflection Coatings for GaAs Solar Cells / A. Hovhannisyan // *Journal of Contemporary Physics*. – 2008. - V. 43 (3). - P. 136 – 138.
25. Hariskos D. Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules / D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 480 – 481. – P. 99 –109.
26. CIGS solar cell with MBE-grown ZnS buffer layer / M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2009. - V. 93 (6). – P. 970 - 972.
27. Kashani H. Production and evaluation of ZnS thin films by the MOCVD technique as alpha-particle detectors / H. Kashani // *Thin Solid Films*. – 1996. - V. 288 (1). – P. 50 - 56.
28. Костина О. Электролюминесцентные дисплеи фирмы Planar / О. Костина А. Данько, В. Белецкий // *Компоненты и технологии*. – 2007. Т. 7– С. 32-36.
29. Прозрачные электролюминесцентные дисплеи / А. Абилих, К. Харконен, А. Паккала [и др.] // *Современная электроника*. – 2008. - Т.4. – С. 22 - 27.
30. Electroluminescent ZnS–Cu films made by metal–organic chemical vapour deposition and thermodiffusion / V. Khomchenko, V. Rodionov, L. Zavyalova [et al.] // *Semicond. Sci. Technol.* – 2003. - V. 18. – P. 512 – 516.
31. Mauch R. Comparison of ZnS: Mn AC TFEL devices prepared by manganese diffusion and coevaporation / R. Mauch, R. Menner, H. Schock // *Journal of Crystal Growth*. – 1990. - V. 86 (3). – P. 885 - 889.
32. Dimitrova V. Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications / V. Dimitrova and J. Tate // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 365. – P. 134 - 138.
33. Near-infrared-emitting ZnS: Er and ZnS(Se): Cr TFEL devices / N.Vlasenko, Z. Denisova, Y. Kononets [et al.] // *Journal of the Society for Information Display*. – 2004. – V. 12 (2). - P. 179 - 182.

34. Kavakli I. Single and double-layer antireflection coatings on silicon / I. Kavakli and K. Kantarli // *Turk. J. Phys.* – 2002. – V. 26. – P. 349 - 354.
35. Андреев В.М. Высокоэффективные концентраторные (2500 солнц) AlGaAs/GaAs-солнечные элементы / В. М. Андреев, В.П. Хвостиков, В.Р Ларионов // *ФТП.* – 1999. – Т.33 (9). – С. 1070 - 1072.
36. Alternative heterojunction partners for CIS-based solar cells. Final Report // National Renewable Energy Laboratory (USA). – 2003. - 80401-3393.
37. Repins I. Accelerated Publication 19,9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe² solar cell with 81,2% fill factor / I. Repins, A. Miguel, B. Egaas [et al.] // *Progress in Photovoltaic: Research and Applications.* – 2008. - V. 16(3). – P. 235 – 239.
38. Numerical Modeling of CIGS and CdTe Solar Cells: Setting the Baseline / M.A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo [et al.] // *Матеріали міжнародної конференції 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion.* - Osaka, Japan, 2003. - P. 570.
39. Liu Q. Chemical bath-deposited ZnS thin films: Preparation and characterization / Q. Liu, M. Guobing, A. Jianping. // *Applied Surface Science* - 2008. – V. 254. – P. 5711 – 5714.
40. Chemical bath deposition of crystalline ZnS thin films / J. Cheng, D. Fan, H.Wang [et al.] // *Semicond. Sci. Technol.* – 2003. – V .18. – P. 676 - 679.
41. Noikaew B. The influence of growth conditions on the chemical bath deposited ZnS thin films / B. Noikaew, P. Chinvetkitvanich, C. Chityuttakan // *Journal of Metals, Materials and Minerals.* – 2008. - V. 18 (2). – P. 49 - 52.
42. Studies on chemical bath deposited zinc sulphide thin films with special optical properties / M. Ladar, E. Popovici, I. Baldea [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2007. – V. 434 – 435. – P. 697 – 700.
43. Chang C. The grain size effect on the empirically determined erosion resistance of CVD-ZnS / C. Chang, J. He, Z. Lin // *Wear.* – 2003. – V. 255 (1). – P. 115 - 120.

44. Lee E. Lambda growth of ZnS films by chemical vapor deposition of Zn [S₂CN(CH₃)₂]₂ precursor / E. Lee and N. Tran // Applied Surface Science. - 2005. - V. 241(3). – P. 493 - 496.
45. Shao L. Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications / L. Shao, K. Chang, H. Hwang // Applied Surface Science. - 2003.- V. 212. - P. 305 - 310.
46. Microstructure and electroluminescence of ZnS:Mn doped with KCl / Q. Zhai, J. Li, J. Lewis [et al.] // Thin Solid Films. - 2002. – V. 414. – P. 105 – 112.
47. Structure, composition and optical properties of ZnS thin film prepared by spray pyrolysis / B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui [et al.] // Mat. Chem. and Phys. - 2001. - V. 68. - P. 175 - 179.
48. Thermally stimulated currents in ZnS sandwich structure deposited by spray pyrolysis / E. Turan, M. Zor, A. Aybek [et al.] // Physica B. – 2007. - V. 395 (1). – P. 57 - 64.
49. Growth of ZnS thin films obtained by chemical spray pyrolysis: Their influence of precursors / M. Lopez, J. Espinos, F. Martina [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2005. - V. 285. – P. 66 – 75.
50. Yano S. Absorption and photocurrent properties of thin ZnS films formed by pulsed-laser deposition on quartz / S. Yano, R. Schroeder, B. Ulrich // Thin Solid Films.- 2003.- V. 423. (2). - P. 273 - 276.
51. Shenand W. Crystalline phases of II-VI compound semiconductors grown by pulsed laser deposition / W. Shenand and H. Kwoka // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65 (17). – P. 2162 - 2164.
52. Epitaxial growth of high-quality ZnS films on sapphire and silicon by pulsed laser deposition / Z. Xin, R. Peaty, H. Rutt [et al.] // Semiconductor Science and Technology. – 1999. – V. 14 (8). - P. 695 - 698.
53. Thin ZnS:Cu, Ga and ZnO:Cu, Ga film phosphors / T. Kryshtab, V. Khomchenko, V. Papusha [et al.] // Thin Solid Films. – 2002. – V. 403 – 404. – P. 76 – 80.

54. Effects of substrate temperature and annealing on the structure and optical properties of ZnS film / W. Xiaochun, L. Fachun, L. Yongzhong [et al.] // Proceedings of SPIE. – 2007. - V. 6722 (2). - P. 67222L.1- 67222L.6.
55. Lee C. Preparation and properties of ZnS thin films by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition / C. Lee and C. Pueng // Journal of materials science. – 1993. – V. 28. – P. 811 - 816.
56. The growth of single-cubic phase ZnS thin films on silica glass by plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition / Z. Zhang, D. Shen, J.Zhang [et al.] // Thin Solid Films . – 2003. - V. 513. - P. 114 – 117.
57. Sallet V. MOCVD growth and characterization of ZnS and $Zn_{1-x}Mg_xS$ alloys / V. Sallet, A. Lusson, M. Rommeluere // Journal of Crystal Growth. – 2000. - V. 220 (3) - P. 209 - 215.
58. The influence of doping element on structural and luminescent characteristics of ZnS thin films / T. Kryshtab, V. Khomchenko, J. Andraca-Adame [et al.] // Superlattices and Microstructures. – 2006. – V. 40. - P. 651 – 656.
59. Люминисцирующие пленки ZnS:Cu полученные химическим методом / С.В. Свечников, Л.В. Зав'ялова, Н.Н. Рощина [и др.] // ФТП. – 2000. – Т. 34 (10). – С. 1178 - 1182.
60. Gunasekarana M.. Deposition of ZnS thin films by photochemical deposition technique / M. Gunasekarana, R. Gopalakrishnana, P. Ramasamy // Materials Letters. – 2003. – V. 58 – P. 67 – 70.
61. Photochemical deposition of ZnS thin films from $C_4H_4KNaO_6$ -added solution / R. Kobayashi, N.Sato, M. Ichimura [et al.] // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2003. - V. 5 (4). - P. 893 – 898.
62. Laser-induced photo deposition from ZnS colloid solutions / A. Peled, B. Dragnea, A. Rodica [et al.] // Applied Surface Science. – 1995. - V. 86. – P. 538 - 542.
63. Velumani S. Formation of ZnS nanorods by simple evaporation technique / S. Velumani and J. Ascencio // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 79. – P. 153 – 156.

64. Dimitrova V. Synthesis and characterization of some ZnS-based thin film phosphors for electroluminescent device applications / V. Dimitrova and J. Tate // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 365. – P. 134 – 138.
65. Rebane K. Production of thin ZnS films on NaCl crystal chips in vacuum / K. Rebane and I. Tigane. // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*. – 1970. – V. 6. - P. 140 - 141.
66. Nam S. Growth and Structural Properties of ZnS/GaAs and ZnS/GaP Epilayers by Hot-Wall Epitaxy / S. Nam, O. Byung-sung, K. Lee // *Journal of the Korean Physical Society*. – 1998. – V. 33. – P. 309 - 312.
67. Optical Properties of ZnS and ZnS_{1-x}Te_x Alloys Grown by Using Hot-Wall Epitaxy / Y. Bang, M. Lee, T. Kim [et al.] // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2001. – V. 39 (3) - P. 462 - 465.
68. Venkata Subbaiah Y. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation / Y. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K. Ramakrishna Reddy // *Applied Surface Science*. - 2006. – V. 253. - P. 2409 - 2415.
69. Venkata Subbaiah Y. Thickness effect on the microstructure, morphology and optoelectronic properties of ZnS films / Y. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K. Ramakrishna Reddy // *Journal of Physics: Condensed Materials*. – 2008. - V. 20. – P. 035205 - 035215.
70. Influence of growth rate on microstructure and optoelectronic behaviour of ZnS films / Y. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K. Ramakrishna Reddy [et al.] // *J. Phys. D:Appl.Phys.* – 2007. - V. 40. – P. 5275 – 5282.
71. Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films / Y. Venkata Subbaiah, P. Prathap, K. Ramakrishna Reddy [et al.] // *Solid State Sciences*. 2009. - V. 11. - P. 224 - 232.
72. Pudov A. Performance and Loss Analyses of High-Efficiency Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Thin-Film Solar Cells / A. Pudov, J. Sites, T. Nakada // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 41(6B) Part 2. - P. 672 - 674.

73. Woodcock J. Epitaxial growth of films of ZnS evaporated on to NaCl / J. Woodcock and D. Holt // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 196. - V.92 – P. 775 - 786.
74. Holt D. The Structure of Epitaxial Films of ZnS Evaporated onto NaCl in a Vacuum / D. Holt and D. Woodcock // *Journal of Materials Science.* – 1970. – V. 5. – P. 275 - 282.
75. Lille P. The vapour phase deposition of thick epitaxial (100) ZnS layers on elemental and compound substrates in H₂ gas flow / P. Lille, P. Kay, C. Litting // *Journal of materials science.* – 1975. – V. - 10. – P. 1317 - 1322.
76. Epitaxial growth of ZnS on CdS in CdS/ZnS nanostructures / C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1998. - V. 336. – P. 213 - 217.
77. Meynea C. In situ monitoring of ZnS/GaP and ZnSe/GaAs metal organic vapor phase epitaxy using reactance anisotropy spectroscopy and spectroscopic ellipsometry / C. Meynea, M. Genscha, S. Peters // *Thin Solid Films.* - 2000. - V. 364. – P. 12 - 15.
78. Katsuhiko H. Epitaxial Growth of ZnS on Si by Metal Organic Chemical Vapor Deposition / H. Katsuhiko and K. Osamu. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1985. V. 24. - P. 1590 - 1593.
79. Tran N. Epitaxial ZnS thin films grown by single source chemical vapor deposition / N. Tran, A. Hartmann, R. Lamb // *J. Phys. Chem. B.* - 2000. - V. 104 (6). - P. 1150 – 1152.
80. Matsuura Y. Infrared hollow glass waveguides fabricated by chemical vapor deposition / Y. Matsuura and A. James. // *Optics Letters.* – 1995. – V. – 20. – P. 2078 - 2080.
81. Matsumoto O. Comparison of VPE layers of ZnS:N, ZnS:N,Ag, ZnS:N,Ag,Cl and ZnS:N,Ag,In showing p-type conduction / O. Matsumoto and S. Kishimoto // *IEIC Technical Report.* – 1999. - V. 99 (361). – P. 7 - 12.

82. Optical in homogeneity of ZnS films deposited by thermal evaporation / W. Xiaochun, F. Lai, L. Lin [et al.] // *Applied Surface Science*. - 2008. – V. 254. - P. 6455 – 6460.
83. Kryshtab T. Microstructural characterization of textured ZnS thin films / T. Kryshtab, J. Andraca-Adame, A. Kryvko // *Materials Characterization*. – 2007. – V. 58 – P. 750 – 755.
84. Characterisation of ZnS:Mn thin films by rietveld refinement of Bragg-Brentano X-ray diffraction patterns / M. Tagliente, M. Penza, M. Gusso [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1999. - V. 353. - P. 129 - 136.
85. Structure and optical properties of ZnS thin films grown by glancing angle deposition / W. Sumei, F. Xiaoyong, X. Guodong [et al.] // *Applied Surface Science*. - 2006. – V. 252. – P. 8734 – 8737.
86. Giedrius L. Markku Leskela Stress and morphological development of CdS and ZnS thin films during the SILAR growth on (100) GaAs / L. Giedrius, L. Seppo, T. Sigitas. // *Applied Surface Science*. – 2001. – V. 185. - P. 134 - 139.
87. Hilliea K. ZnS thin films grown on Si (100) by XeCl pulsed laser ablation / K. Hilliea, C. Currenb, H. Swart. // *Applied Surface Science*. – 2001. – V. 177. - P. 73 - 77.
88. Литвин О.С. Вивчення морфології полікристалічних плівок методом атомно-силової мікроскопії / О.С. Литвин., І.В. Прокопенко // *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*. - 2001. – В. 112. - С. 5-10.
89. Reza S. Compositional, structural and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route / S. Reza, A. Motedayen, G. Alireza // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. - V. 466. – P. 488 – 492.
90. Structural investigations of annealed ZnS:Cu,Ga film phosphors / O. Lytvyn, V. Khomchenko, T. Kryshtab [et al.] // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. - 2001. - V. 4(1). - P. 19 - 23.

91. Hilliea K. Effect of a CdO coating on the degradation of a ZnS thin film phosphor material / K. Hilliea, S. Bassonb, H. Swart // Applied Surface Science. – 2002. – V.187. – P. 137 - 144
92. Yun S. Zinc sulfide and terbium-doped zinc sulfide films grown by traveling wave reactor atomic layer epitaxy / S. Yun, S. Dey, K. Nam // Journal of the Korean Physical Society. – 1998. - V. 33. – P. 454 – 457.
93. Oladeji I. Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application / I. Oladeji, L. Chow // Thin Solid Films. – 2005. – V. 474. – P. 77 – 83.
94. Nasr T. Structure, surface composition, and electronic properties of zinc sulfide thin films / T. Nasr, N.Kamoun, C.Guasch // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – V. 96. – P. 84 – 89
95. Nasr T. Physical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition / T. Nasr, N.Kamoun, C.Guasch // Applied Surface Science. – 2008. - V. 254. – P. 5039 – 5043.
96. Study of CuInS₂/ZnS/ZnO solar cells, with chemically deposited ZnS / B. Asenjo, A. Chaparro, M. Gutierrez [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2008. – V. 92. – P. 302 – 306.
97. An improved method for chemical bath deposition of ZnS thin films / F. Long, W. Wang, Z. Cui [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2008. - V. 462. – P. 84 – 87.
98. Yoon K. Optical characteristics of undoped and Mn doped ZnS films / K. Yoon, J. Keunahn, J. Yeobcho // Journale of materials science. – 2001. – V. 36 . P. 1373 –1376.
99. Мидерос М. Оптические свойства соединений А₂В₆ с изоэлектронной примесью кислорода с позиций теории непересекающихся зон (на примере системы ZnS–ZnSe): авторефер. дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук. : спец. 01.04.10 «Физика полупроводников» / М. Мидерос. – Москва, 2008. – 20 с.

100. Banron B. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite / B. Banron // *The american mineralogist*. – 1960. – V. 4. – P. 612 - 625.
101. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П. Калинин, В.Б. Алесковский. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. – 311 с.
102. Влияние кислорода на электронную зонную структуру ZnS / Н.К. Морозова, И.А. Каретников, К.В. Голуб [и др.] // *ФТП*. - 2005. – Т. 39 (5). - С. 512-520.
103. Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing / O. Arenas [et al.] // *Semicond. Sci. Technol.* – 1997. – V. 12. – P. 1323 – 1330.
104. Afifi H. Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis / H. Afifi, S. Mahmoud, A. Ashour // *Thin Solid Films*. – 1995. - V. 263 (2). - P. 248 - 251.
105. Jayatissa A. Preparation of gallium-doped ZnO films by oxidized ZnS films / A. Jayatissa // *Semicond. Sci. Technol.* – 2003. – V. 18 (6). – P. 27 - 30.
106. Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis / B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. - V. 68. P. 175 – 179.
107. Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells / A. Goudarzi, G. Aval, R. Sahraei [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – P. 4953 – 4957.
108. Lee H. Deposition and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by a chemical method / H. Lee, S. Lee // *Current Applied Physics*. – 2007. – V. 7. – P. 193 – 197.
109. Preparation of nanocrystalline ZnS by a new chemical bath deposition route / S. Sartale, B. Sankapal, M. Lux-Steiner [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 480–481. – P. 168 – 172.
110. Mandal S. Optical properties of nanocrystalline ZnS films prepared by high pressure magnetron sputtering / S. Mandal, S. Chaudhuri, A. Pal // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 350. – P. 209 – 213.

111. Luo P. Pulsed laser deposition ZnS buffer layers for CIGS Solar Cells / P. Luo, G. Jiang, C. Zhu // *Chin. J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 22 . – P. 97 – 101.
112. The role of growth parameters on structural, morphology and optical properties of sprayed ZnS thin films / M. Oztas, M. Bedir, S. Ocak [et al.] // *J. Mater Sci: Mater Electron.* – 2007. - V. 18 - P. 505 – 512.
113. Balasz J. Investigation of the I-V characteristics of ZnS single crystals / J. Balasz // *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae.* – 1968. – V. 25 (4). - P. 413 - 415.
114. Electrical conductivity of zinc sulfide crystals / V. Korsun, E. Mal'tsev, V. Romanchenko [et al.] // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika.* – 1970. – V. 2. – P. 131 – 133.
115. Polycrystalline ZnS thin films by screen printing method and its characterization / V. Kumar, M. Sharma, J. Gaur [et al.] // *Chalcogenide Letters.* – 2008. – V. 5 (11). – P. 289 – 295.
116. Bale A. Preparation and study of thickness dependent electrical characteristics of zinc sulfide thin films / A. Bale and D. Kulkarni // *Bull. Mater. Sci.* - 2005. – V. 28 (1). – P. 43 – 47.
117. Antonenko P. Electrophysical properties of zinc-sulfide films obtained by high-frequency magnetron sputtering / P. Antonenko, S. Abdrashitov, P. Troyan // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika.* – 1990. - V. 6. - P. 29 - 32.
118. Borah J. Optical and optoelectronic properties of ZnS nanostructured thin film / J. Borah and K. Sarma // *Acta Physica Polonica.* – 2008. – V. 114 (4). - P. 713 – 719.
119. Romeo N. Space-charge-limited currents in electroluminescent ZnS (Cu) single crystals / N. Romeo // *Lettere al Nuovo Cimento.* – 1969. – V. 2(3). - P. 91 - 93.
120. Ламперт М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк; пер. с англ. – Москва: Мир, 1973. – 222 с.

121. Preparation and characterization of n-ZnS and its self-assembled thin film / J. Abbas, C. Mehta, G. Saini [et al.] // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2007. – V. 2 (3). – P. 271 – 276.
122. Палатник Л.С. Материаловедение в микроэлектронике / Л.С. Палатник., В. К. Сорокин. — Москва: Энергия, 1977. — 280 с.
123. Atakova M. Local levels in a zinc sulfide film / M. Atakova, P. Ramazanov, E. Sal'man // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika. – 1973. – V. 10. – P. 95 – 98.
124. Ризаханов М.А. Структурно сложные двухдырочные и двухэлектронные медленные ловушки с бикинетическими свойствами в кристаллах p-ZnTe, n-ZnS / М.А. Ризаханов, Е.М. Зобов, М.М. Хамидов // ФТП. - 2004. – Т. 38 (1). - С. 49 - 55.
125. Vasil'chenko V. Trapping levels of carriers in thin-film electroluminescent structures based on ZnS / V. Vasil'chenko // Journal of Applied Spectroscopy. - 1996. – V. 63 (3). - P. 384-387.
126. Meyer B. Native defect identification in II-VI materials / B. Meyer and W. Stadler // Journal of crystal growth. – 1996. – V. 161. - P. 119 - 127.
127. Schneider J. Electron spin resonance of the F-centre in ZnS / J. Schneider and A. Räuber // Solid State Communications. - 1967. - V. 5. – P. 779 – 781.
128. Leutwein K. Optical and photoelectric properties of the F-centre in ZnS / K. Leutwein, A. Räuber, J. Schneider // Solid State Communications. – 1967. – V. 5. – P. 783 - 786.
129. Determination of the trapping parameters of ZnS thin films developed by chemical spraying technique / A. Yazici, M. Oztas, M. Bedir [et al.] // Turk. J. Phys. – 2002. – V. 26. – P. 277 - 282.
130. Time dependent pl of ZnS based luminophors / L. Bruk, V. Korotkov, P. Ketrush [et al.] // Moldavian Journal of the Physical Sciences. – 2002. – V. 1. - P. 76 - 79.
131. Denzler D. Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals / D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler // Journal of applied physics. – 1998. - V. 84 (51). – P. 2841 - 2845.

132. Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS: Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect / K. Jayanthi, S. Chawla, H. Chander [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2007. – V. 42 (10). – P. 976 – 982.
133. Synthesis and photoluminescence of ZnS:Cu nanoparticles / W. Peng, G. Cong, S. Qu [et al.] // *Optical Materials.* – 2006. – V. 29. – P. 313 – 317.
134. Zhidong L. Point defects in active layers of TFEL devices based on ZnS / L. Zhidong, A. Georgobiani // *Chinese Science Bulletin.* – 1998. - V. 43 (6). – P. 518 – 522.
135. Investigation of deep centres of chlorine-doped zinc sulfide crystals / A. Georgobiani, R. Maev, Y. Ozerov [et al.] // *Physica status solidi (a).* – 1976. V. 38. – P. 77 – 83.
136. High temperature antistructure disorder in undoped ZnS / K. Lott, S. Shinkarenko [et al.] // *Physica B.* – 2009. – V. 404. – P. 5006 - 5008.
137. Influence of growth rate on microstructure and optoelectronic behaviour of ZnS films / P. Prathap, Y. Subbaiah, K. Reddy [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.*- 2007. – V. 40. – P. 5275 - 5282.
138. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер; пер. с англ. В. П. Зломанова.- Москва: Мир, 1969. - 654 с.
139. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / С. А. Медведев. – Москва: Высшая школа, 1970. - 504 с.
140. Морозова Н.К. Фазовая диаграмма равновесия точечных дефектов и отклонение от стехиометрии сульфида цинка / Н.К. Морозова, О.Н. Морозова // *Неорганические материалы* - 1681. - Т. 17 (8). – С. 1335 - 1340.
141. Wiedemeier H. Thermodynamic estimations of defect equilibria and vacancy concentrations in ZnS / H. Wiedemeier // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2006. – V. 632. -P. 1717 – 1727.
142. High temperature electrical conductivity of undoped ZnS / K. Lott, L. Turna, O. Volobujeva [et al.] // *Physica B.* – 2001. V. 308 – 310. – P. 932 –934.

143. Bär M. The electronic structure of the [Zn(S,O)/ZnS]/CuInS₂ heterointerface – Impact of post-annealing / M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer // *Chemical Physics Letters* . – 2006. – V. 433 (1-3). - P. 71 - 74.
144. Kaelin M. Low cost processing of CIGS thin film solar cells / M. Kaelin, D. Rudmann, A. Tiwari // *Solar Energy*. –2004. - V. 77(6). - P. 749 - 756.
145. Шарма Б.Л. Полупроводниковые гетеропереходы / Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. – Москва: Советское радио, 1979. - 232 с.
146. Симашкевич А.В. Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений A₂B₆ / А.В. Симашкевич – Кишинев: Штиинца, 1980. – 156 с.
147. Metal/CdTe/CdS/Cd_{1-x}Zn_xS/TCO/glass: A new CdTe thin film solar cell structure / O. Isaiyah, L. Chow, S. Ferekides [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2000. – V.61 (2) – P. 203 - 211.
148. Gurusinghe N. Invesigation of optoelectronic properties of thin film n-type ZnS on p-type Si / N. Gurusinghe // *Master of Science, Bowling Green, USA*. – 2008.
149. Photovoltaic Properties of n-(ZnS)_x(CdTe)_{1-x}/p-Si / S. Al-Ani, A. Ba-Yashoot , M. Makadsi [et al.] // *Turk. J. Phys.* – 2007. – V. 31. - P. 259–264.
150. Frank-Kamenetskaya G. Electrical properties of epitaxial heterostructures on a zinc sulfide base / G. Frank-Kamenetskaya, K. Murav'eva, I. Kalinkin // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*. – 1978. – V. 7. – P. 104 – 108.
151. Atakova M. Negative resistance in an n-ZnS/p-GaAs heterojunction / M. Atakova, P. Ramazanov // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*. – 1973. – V. 16 (9). – P. 134 - 136.
152. New window material susedas heterojunction partners on CdTe solar cells / G. Contreras-Puente, O. Vigil, M. Ortega-Lopez [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2000. - V. 361- 362. - P. 378 – 382.
153. Growth and properties of the CdZnS thin films for solar cell applications / J. Lee, W. Song, J. Yi [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 431–432. – P. 349 –353.

154. Абдинов А.Ш. Электрические и фотоэлектрические свойства солнечных элементов изготовленных электрохимическим методом / А.Ш. Абдинов, Н.М. Мехтиев, Г.М. Мамедов [и др.] // ФТП. – 2006. – Т.40 (12). – С. 1476 - 1488.
155. Структурні та оптичні характеристики плівок сульфїду цинку отриманих методом квазізамкненого об'єму / Д.І. Курбатов, С.М. Данильченко, А.С. Опанасюк [та ін.] // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2008. – №. 42. – С. 108-118.
156. Lopez-Otero A. Hot - wall epitaxy / A. Lopez-Otero// Thin Solid Films. - 1977. - V.49. - P.3-57.
157. Косяк В.В. Структура точкових дефектів у плівках телуриду кадмію: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Косяк Володимир Володимирович. – Суми, 2009. – 170 с.
158. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения / Вейнберг Ф.– Москва: Мир, 1973.– 427 с.
159. ISO Recommendations on Roughness Measurements. (ISO/R 468), 1878, 1880, TC 57.
160. Tesma J.R. Handbook of modern ion beam materials analysis / J.R. Tesma, M. Nastasi, J.C. Barbow [et al.]. – Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. – 700 p.
161. Feldman L.C. Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis / L.C. Feldman, J.W. Mayer. - New York: North Holland-Elsevier, 1986. – 667 p.
162. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
163. 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.

164. Warren B.E. X-ray Diffraction / Warren B.E. – New York: Dover, 1990. – 253 p.
165. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва: Наука, 1976.– 326 с.
166. Bowen D.K. X-Ray Metrology in Semiconductor Manufacturing / D.K. Bowen, K. Brian Tanner. – London: Taylor & Francis Group, 2006. – 270 p.
167. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Палатник Л.С. – К.: Вища школа, 1983. – 264 с.
168. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий/ А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46 (10).– С. 903 – 906.
169. Danilchenko S. Determination of the bone mineral crystallite size and lattice strain from diffraction line broadening / S. Danilchenko, O. Kukhareno, S. Moseke // Cryst. Res. Technol. – 2002. –V. 37 (11). – P. 1234 – 1240.
170. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. – Москва: Наука, 1972. – 319 с.
171. Гладких Л.И. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент / Гладких Л.И., Малыхин С.В., Пугачев А.Т. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 304 с.
172. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: Учебное пособие / Л.П. Павлов. – Москва: Высшая школа, 1987. – 239 с.
173. Зюганов А.И. Инжекционно–контактные явления в полупроводниках / А.И. Зюганов, С.В. Свечников. - Киев: Наукова думка, 1981. – 256 с.
174. Nespurek S. Use of space–charge–limited current measurements to determine the properties of energetic distributions of bulk traps / S. Nespurek, J. Sworakowski // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51(4). – P. 2098 – 2102.

175. Lampert M. Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps / M. Lampert // *Phys. Rev.* – 1956. – V.103. – P. 1648 – 1656.
176. Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах / В. Хуанг : пер. с англ. - Москва: Мир, 1984. – 352 с.
177. Gildenblat G. Current-voltage characteristic of pulsed space-charge-limited currents in GaAs / G. Gildenblat, A. Rao // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V.61 (7). – P. 2683 – 2685.
178. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Панков Ж.; пер. с англ. Ж.И. Алферова, В.С.Вавилова. – Москва: Мир, 1973. – 456 с.
179. Aksay S. Effect of substrate temperature on some of the optical parameters of CuInS₂ films / S. Aksay, B. Altiocka // *Physica status solidi (c)*. – 2007. - V. 4 (2). -P. 585-588.
180. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг: пер. с англ. С. Н. Захарова.- Москва: Наука, 1985.- 184 с.
181. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент / А. Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
182. Kurbatov D. Substrate temperature effect on the microstructural and optical properties of ZnS thin films obtained by close-spaced vacuum sublimation / D. Kurbatov, A. Opanasyuk, H. Khlyar // *Physica status solidi (a)*. – 2009. - V. 206 (7). - P. 1549 – 1557.
183. Morphological and structural characteristics of II–VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk [et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. – 2008. - V. 103. – P. 32 – 40.
184. Данильченко С.М. Структурні характеристики плівок ZnTe, отриманих методом квазізамкненого об'єму / С.М. Данильченко, Т.Г. Калініченко, М.М. Колесник [та ін.] // *Вісник СумДУ, Серія: Фізика, математика, механіка*. 2007.- Т. 1. - С.117-123.
185. Вишняков А.Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре / А.Д. Вишняков. – Москва: Металлургия, 1970. – 215 с.

186. Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films / Y. Yan, M. Al-Jassim, K. Jones [et al.] // *Appl. Phys. Letter.* – 2000. – V.77(10). – P. 1461 – 1463.
187. Panchekha P. Structure and technology problems of A₂B₆ semiconductor films / P. Panchekha // *Functional materials.* – 2000. – V.7 (2). – P. 1-5.
188. Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells / J. Lushtitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein [et al.] // *Thin Solid Films.* - 2007. - V. 515 (15). – P. 5814 - 5818.
189. Елюхина О.В. Самоорганизация изовалентных примесей Mg и O в ZnS / О.В. Елюхина, Г.С. Соколовский, В.И. Кучинский // *ФТП.* - 2007. – Т. 41 (2). - С.129 - 133.
190. Investigations of surface morphology and chemical composition Ag/ZnS/glassceramic thin films structure / D. Kurbatov, A. Opanasyuk, V. Denisenko [et al.] // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.* - 2008. - V.11 (4). - P. 252 - 256.
191. Rutherford backscattering and X-ray diffraction analysis of Ag/ZnS/glass multilayer system / A. Balogh, S. Duvanov, D.Kurbatov [et al.] // *Photoelectronics.* – 2008. V. 17. – P. 136 - 141.
192. Исследование пленочных структур методом РОР с высоким разрешением / А. Б. Крамченков, А. А. Дрозденко, Д.И. Курбатов [и др.] // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2008. – Т. 30. – С. 453-458.
193. Курбатов Д.И. Исследование кислорода в пленках сульфида цинка методом резерфордовского обратного рассеяния / Д.И. Курбатов, А.Б. Крамченков, А.А. Дрозденко [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2010. – Т. 3. - С. 45 - 47.
194. Курбатов Д.І. Оптичні властивості плівок ZnS для широкозонних вікон перетворювачів сонячної енергії / Д.І. Курбатов, А.С. Опанасюк // “*Вісник СумДУ*”, Серія: Фізика, математика, механіка. – 2007. – Т. 2. - С.60 - 66.

195. Шеваренков Д.Н. Диэлектрические свойства поликристаллического ZnS / Д.Н. Шеваренков, А.Ф. Щуров // ФТП. - 2006. - Т. 40 (1) - С. 35 - 37.
196. Native point defects in ZnS films / D. Kurbatov, V. Kosyak, A. Opanasyuk [et al.] // Physica B. – 2009. – V. 404 (23-24). – P. 5002 - 5005.
197. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок з'єднань ZnTe і ZnS / М.М. Колесник, А.С. Опанасюк, Д.І. Курбатов [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9 (2). – С. 343-349.
198. Баранюк В. Механизмы прохождения тока в гетеропереходах телурид-селенид цинка / В. Баранюк, В. Махний // ФТП. – 1997. – Т. 31 (9). – С. 1074 -1076.
199. Luminescent and optical characteristics of zinc sulfide thin films produced by close-spaced vacuum sublimation / D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S. Kshnyakina [et al.] // Romanian Journal of Physics. – 2010. – V. 55 (1). - P. 213 - 219.
200. Преобразование центров люминесценции CVD-ZnS при газостатировании / Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.Г. Плотниченко [и др.] // ФТП . – 2004. - Т. 38 (1). – С. 39-43.
201. Native point defects in ZnS films / D. Kurbatov, V. Kosyak, A. Opanasyuk [et al.] // Матеріали міжнародної конференції 25th International Conference Defects in Semiconductors. – St. Petersburg, Russia, 2009. – P. 282.
202. Metzger W. Long lifetimes in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells / W. Metzger, I. Repins, M. Contreras // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 93 (2). – P. 022110 - 022112.
203. Bosio A. Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications / A. Bosio, N. Romeo // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2006. – V. 52 (4). – P. 247 - 249.
204. Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells / X. Wu // Solar Energy. - 2004. – V. 77 (6). – P. 803 - 814.

205. Venugopal R. Preparation and characterization of CdTe/ZnSe_xCdS_{1-x} heterojunctions / R. Venugopal, B. Reddy, D. Reddy // *Mat. Chem. Phys.* – 1998. – V. 55 (1). - P. 36 - 43.
206. Електрофізичні та структурні властивості гетеропереходів n-ZnS/p-CdTe / Д.І. Курбатов, Н.М. Опанасюк, А.С. Опанасюк [та ін.] // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2009. – Т.1 (3). – С. 30 - 42.
207. Kosyak V. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films / V. Kosyak, M. Kolesnik, A. Opanasyuk // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2008. – V. 19. - P. 375.
208. Берченко Н.Н. Полупроводниковые твердые растворы и их применение: Справочные таблицы / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Середин. - Москва: Воениздат, 1982. - 208 с.
209. A₂B₆ semiconductors thin films for heterojunction solar cells / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk [et al.] // *Матеріали міжнародної конференції 6-th International Conference on Inorganic Materials.* – Drezden, Germany, 2008. – P. 1/9.
210. Hassan F. Ab initio investigations of zinc chalcogenides semiconductor alloys / F. Hassan, B. Amrani, F. Bahsoun // *Physica B.* – 2007. – V. 391. – P. 363 - 370.
211. Fang X. Ultrafine ZnS Nanobelts as Field Emitters / X. Fang, Y. Bando, G. Shen // *Adv. Materials.* – 2007. – V. 19 (18). – P. 2593 - 2596.
212. Alnajjar A. Investigation of ohmic contact to P-type CdTe: P using ac and dc techniques / A. Alnajjar, S. Jawad, N. Yusuf // *Renewable Energy.* – 2002. – V. 27 (3). - P. 417 - 425.
213. Adachi S. Properties of group - IV, III–V and II–VI semiconductors / Adachi S., Capper P. – New York: John Wiley & Sons, 2005. - 387 p.