

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Косяк Володимир Володимирович

УДК 539.216:544.003.26

**СТРУКТУРА ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У ПЛІВКАХ ТЕЛУРИДУ
КАДМІЮ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2009

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Завдяки унікальним фізичним властивостям CdTe впродовж тривалого часу є об'єктом ретельного вивчення як перспективний матеріал для виготовлення детекторів жорсткого випромінювання, перетворювачів сонячної енергії, елементів телекомунікаційних мереж та низки інших приладів твердотільної електроніки [1*]. Разом з тим, очікування дослідників значною мірою не виправдалися у зв'язку зі складністю отримання об'ємних та плівкових зразків CdTe з програмованими електрофізичними характеристиками. Це пов'язано з тим, що структурно-чутливі параметри цього матеріалу визначаються ансамблем власних точкових дефектів (ТД), який надзвичайно складний і розвинений [2*]. Власні дефекти у CdTe заряджені і, залежно від виду, можуть відігравати роль мілких донорів, акцепторів або глибоких пасткових чи рекомбінаційних центрів. У зв'язку з цим цілеспрямовано керувати електрофізичними властивостями халькогеніду неможливо без знання структури власних ТД - їх виду, зарядового стану, енергії утворення та іонізації. Однак у наш час єдиної думки щодо природи власних дефектів у CdTe не існує, а положення їх рівнів у забороненій зоні (ЗЗ), що встановлені різними авторами, суттєво відрізняються [1*-5*].

Розвиток уявлень про дефектну структуру CdTe відбувається шляхом моделювання ансамблю ТД і концентрації вільних носіїв заряду у матеріалі та порівняння отриманих результатів з експериментальними даними. При цьому розрахунки, як правило, проводять з використанням апарата квазіхімічного формалізму [2*]. Однак традиційний квазіхімічний підхід має ряд недоліків, пов'язаних з неточністю визначення констант реакцій та апіорним вибором моделі дефектоутворення. Саме тому останнім часом для вивчення структури ТД почав використовуватися підхід, який базується на розрахунках термодинамічних параметрів дефектоутворення «*ab initio*» (з перших принципів) [4*-5*].

Необхідно відзначити, що метод, який базується на квазіхімічному формалізмі, як у традиційному, так і в новітньому вигляді розвивається в основному для дослідження масивних монокристалічних зразків, тоді як роботи з моделювання спектра ТД у плівках CdTe практично відсутні [2*].

Для нанесення тонких плівок CdTe сьогодні широко використовується метод конденсації у квазізамкненому об'ємі (КЗО), оскільки конструктивні особливості випарника, дозволяють одержувати структурно досконалі плівки при добре контрольованому технологічному процесі в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Саме тому прогнозування властивостей цих плівок найбільш важливе.

Таким чином, проблеми, пов'язані з дослідженням процесів дефектоутворення у плівках CdTe, отриманих методом КЗО, та розробленням фізичних основ керування їх електрофізичними властивостями є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у рамках держбюджетної теми № 0107U001292 «Дослідження електрофізичних, оптичних, структурних характеристик тонких плівок і

багатошарових структур на основі сполук A_2B_6 та їх твердих розчинів» Міністерства освіти і науки України (2007-2009 рр.).

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у дослідженні структури ТД у плівках CdTe, отриманих методом КЗО, шляхом порівняння експериментальних даних стосовно структурних та електрофізичних характеристик моно- і полікристалічних тонких шарів сполуки з результатами моделювання, проведеними у рамках традиційного квазіхімічного формалізму та підходу, що передбачає використання розрахунків «*ab initio*», враховуючи при цьому термодинамічні процеси, які відбуваються при вакуумній конденсації плівок у закритих робочих камерах.

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

- розробити методіку нанесення структурно досконалих плівок CdTe у КЗО на орієнтуючих та неорієнтуючих підкладках; визначити фізико-технологічні параметри (температуру випарника T_e та підкладки T_s) одержання плівок у квазірівноважних умовах, де можливе застосування квазіхімічного формалізму;

- дослідити морфологію, структуру, субструктуру та хімічний склад одержаних зразків залежно від фізико-технологічних умов конденсації для з'ясування впливу цих особливостей плівок на їх електрофізичні характеристики;

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

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

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

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

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

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

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

Відповідно до поставлених задач використовувались такі **методи отримання та дослідження** зразків: конденсація плівок у КЗО, оптична та растрова мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, вимірювання темнових ВАХ та залежностей провідності (σ) – температура, метод інжекційної спектроскопії (ІС), квазіхімічне моделювання та моделювання з використанням термодинамічних параметрів дефектоутворення, отриманих у [4*-5*] «*ab initio*».

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних (розмір зерна, текстура, фазовий склад) та субструктурних (рівень мікронапружень, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), концентрація дефектів пакування (ДП) та густина дислокацій в об'ємі зерен) особливостей плівок CdTe залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації. Встановлено, що полікристалічні плівки CdTe, одержані в умовах близьких до термодинамічно рівноважних ($T_e = 853-893$ К, $T_s = 673-823$ К), мають такі параметри структури, при яких вплив меж зерен та одно і двовимірних дефектів в об'ємі зерен на електричні властивості шарів незначний.

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

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

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

5. З використанням теорії газоперенесення та конденсації речовини створена модель течії в'язкої пари у робочому об'ємі КЗО з її подальшою конденсацією на підкладку. Це дозволило провести розрахунок парціальних

тисків компонентів сполуки та швидкості росту плівок залежно від температурних режимів конденсації та геометричних розмірів КЗО та врахувати ці процеси при розрахунках ансамблю ТД у тонких плівках.

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

Практичне значення одержаних результатів.

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

Запропоновані підходи до опису процесів дефектоутворення та розроблені комп'ютерні програми дають можливість оптимізувати технологічні параметри вирощування плівок CdTe *p*- і *n*-типу провідності із заданими концентраціями носіїв заряду, необхідних для задоволення конкретних практичних потреб мікроелектроніки.

Особистий внесок дисертанта полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, що стосуються дисертаційного дослідження. Поставлення мети і задач дослідження, вибір експериментальних та теоретичних методик, обговорення отриманих результатів проводилося разом із науковим керівником. Автором особисто проводилося моделювання ансамблю ТД у матеріалі, одержувалися моно- та полікристалічні конденсати CdTe, для проведення електрофізичних досліджень виготовлялися багат шарові структури на основі плівок CdTe, вимірювалися ВАХ та залежності провідність-температура, а також здійснювалася обробка отриманих результатів. Дослідження структурних характеристик плівок проводилося за допомогою та консультації ст. наукового співробітника ІПФ НАНУ Данильченка С.М. Обробка ВАХ струмів обмежених, просторовим зарядом (СОПЗ) проводилася спільно з доцентом кафедри інформатики СумДУ Тиркусовою Н.В. Дисертант розробив алгоритми та програми для моделювання ансамблю ТД. Особисто автором підготовлені статті [5-6] та тези доповідей [12-16]. Статті [1-4] і тези [7-12] написано у співавторстві.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях і семінарах: X Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок, МКФТТП (Івано-Франківськ, 2005 р.); International Conference "Crystal materials" (Kharkov, Ukraine, 2005); 6-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (Lviv, Ukraine, 2006); 2-й Международной научно-технической конференции «Сенсорная электроника и микросистемные технологии», СЭМСТ-2 (Одеса, 2006 р.); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання - 2007" (Київ, 2007 р.); 22-nd Nordic Semiconductor Meeting, NSM-22 (Stockholm, Sweden, 2007); 12-th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (Berlin, Germany, 2007); International Conference on Semiconductor Materials and Optics

(Warsaw, Poland, 2007); International Baltic Sea Region Conference “Functional materials and nanotechnologies” (Riga, Latvia, 2008).

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

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та переліку літературних посилань. Обсяг дисертації становить 170 сторінок, вона містить 50 рисунків і 18 таблиць. Список використаних джерел складається із 195 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обгрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано основну мету і задачі досліджень, визначено їх об'єкт та предмет, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, визначено особистий внесок здобувача, вказано відомості про апробацію роботи та структуру дисертації.

Перший розділ “Структура ТД у монокристалах та тонких плівках CdTe” є літературним оглядом, який складається з п'яти підрозділів. У *першому підрозділі* наведено основні фізичні властивості CdTe та розглянуто його застосування в електроніці. *Другий підрозділ* містить інформацію про типи власних ТД у матеріалі та передумови їх утворення, пов'язані з особливостями будови кристалічної ґратки та відхиленням складу CdTe від стехіометрії. *Третій підрозділ* присвячений розгляду методу КР. Проведено класифікацію основних моделей дефектоутворення у монокристалах CdTe та аналіз робіт, в яких розрахований ансамбль ТД у матеріалі з використанням цих моделей. Найбільш детально розглянуто моделі, які на даний момент широко використовуються для пояснення властивостей CdTe: модель Нобеля-Крегера, Черна-Фочука [3*] та модель, в якій передбачено існування антиструктурного дефекту Te_{Cd} [2*, 4*]. Показано, що існують суттєві протиріччя між розрахунками ансамблю ТД, проведеними з використанням даних моделей. Також у цьому розділі розглянутий новий підхід до вивчення процесів дефектоутворення у CdTe, який передбачає використання розрахунків термодинамічних параметрів ТД «*ab initio*». Наведено вирази, які застосовуються при розрахунках концентрації ТД цим методом, зазначено його переваги над традиційним. Констатовано існування суттєвих відмінностей у значеннях термодинамічних параметрів E , U^{vib} та S^{vib} (енергія утворення, коливна енергія та ентропія дефекту), розрахованих різними авторами.

Оскільки для моделювання ансамблю власних ТД у кристалах CdTe потрібно знати енергії залягання їх ЛС у ЗЗ матеріалу, то у *четвертому підрозділі* детально розглянуто роботи в яких визначені ці величини. Особливу увагу приділено дослідженням, де встановлено тип відповідного дефекту. Проведено узагальнення даних про енергії залягання у ЗЗ матеріалу рівнів власних ТД. Зроблено висновок, що стосовно їх енергетичного положення у CdTe в наш час існують значні розбіжності. Наприкінці розділу розглянуто роботи, де вивчалися ЛС у плівках CdTe. Показано, що глибина залягання ЛС у монокристалах і плівках в основному збігається, але для останніх характерним є

існування більш широкого спектра і підвищена концентрація ЛС. Наприкінці літературного огляду у *n'ятому підрозділі* розглянуто основні термодинамічні процеси, що відбуваються при вакуумній конденсації плівок CdTe у КЗО.

Другий розділ «Методика і техніка експерименту» містить інформацію про методику отримання плівок, методи проведення досліджень їх фазового й елементного складу, кристалічної структури і субструктури, електричних властивостей та визначення параметрів ЛС у тонких шарах CdTe.

Плівки CdTe, які вивчались у роботі, були одержані у робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М. Їх конденсація здійснювалася у КЗО на декілька видів орієнтуючих (слюда та ВаF₂) та неорієнтуючих (ситал, скло) підкладок. Крім цього, застосовувалися підкладки, металізовані молібденом. Мо наносився методом електронно-променевого випаровування з використанням стандартного обладнання ВУП-5. Верхній струмознімальний контакт до конденсатів CdTe з Ag або In наносився методом термічного випаровування.

Морфологія поверхні плівок вивчалася за допомогою скануючого (РЕМ-102Е), оптичного (МІМ-7) та лазерного (KEYENCE VK-9700) мікроскопів. Механізм росту і товщина (*l*) конденсатів визначались шляхом дослідження їх фрактограм. Середній розмір зерен (*d*) розраховувався за методом Джефріса. Елементний склад плівок визначався методом рентгеноспектрального аналізу.

Фазовий склад та структурні характеристики плівок CdTe вивчались за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07. Їх текстура оцінювалася за методом Харіса. Прецизійне визначення періоду кристалічної ґратки матеріалу (*a*) здійснювалося за допомогою методів Бредлі-Джея та Нельсона-Рілі. Результати дифрактометричних досліджень також були використані для розрахунку середнього розміру ОКР (*L*) та рівня мікрореформацій (ϵ) у плівках CdTe за розширенням дифракційних ліній. Для розділення розширення, обумовленого фізичними (β) та інструментальними (*b*) ефектами, застосовано апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса. Подальше розділення вкладів від дисперсності ОКР та мікрореформацій проводилося графічним методом Хола. Крім цього, *L* та ϵ знаходилися безпосередньо із потрібної зортки, яка описує розширення рентгенівської лінії.

Вимірювання ВАХ і σ -*T* залежностей полікристалічних плівок проводилося у сендвич-структурах Ag(In)/CdTe/Мо, у разі дослідження епітаксціальних плівкових систем Ag/CdTe/BaF₂ застосовувалися планарні структури.

Визначення механізму перенесення, що обумовлює проходження струму через зразки, проводилося за допомогою диференціального методу. Він дозволяє шляхом сумісного аналізу *I-U*, $\eta-U$ та $d(\lg \eta)/d(\lg U)-U$ залежностей, де $\eta = d(\lg I)/d(\lg U)$, розрізнити супутні та конкуруючі механізми зарядперенесення у структурах. У випадку, коли вигляд ВАХ багатшарових структур визначався монополярною інжекцією із струмознімального контакту, відповідні криві оброблялися з використанням низькотемпературного наближення методу інжекційної спектроскопії (ІС). Цей метод дозволяє одержувати інформацію про параметри ЛС у ЗЗ матеріалу безпосередньо з експериментальних ВАХ СОПЗ шляхом їх диференціювання.

Третій розділ «Структурні та субструктурні особливості плівок CdTe» складається з чотирьох підрозділів. У *першому підрозділі* наведені результати дослідження морфології поверхні та механізмів росту конденсатів (рис. 1 а-г). Встановлено, що при низьких T_s вони, внаслідок інтенсивного вторинного зародкоутворення, були дрібнокристалічними ($d < 0,1$ мкм), при цьому зростання розмірів кристалітів при збільшенні товщини плівок майже не відбувалося.

При підвищенні T_s механізм росту змінювався, і вирощені плівки мали стовпчасту структуру (рис.1 в, г). При збільшенні T_s від 698 К до 823 К середній розмір кристалітів у площині конденсатів збільшувався від $d = 4$ мкм до 13 мкм при $l \sim 10$ мкм. Збільшення d відбувалося і при збільшенні l . В умовах, близьких до термодинамічно рівноважних, плівки були практично моноблочними за товщиною (рис.1 г).

При використанні орієнтуючих підкладок в умовах конденсації плівок, близьких до термодинамічно рівноважних, відбувався їх епітаксціальний ріст (рис.1 д, е). На поверхні таких тонких шарів спостерігалися фігури росту – орієнтовані тетраедричні дефекти пакування з розміром 8-10 мкм (рис.1 д). Цей розмір визначався товщиною та режимами конденсації плівок.

У даному підрозділі також наведені результати рентгенографічних досліджень фазового складу плівок (рис.2). Було встановлено, що конденсати мають яскраво виражену текстуру росту [111], досконалість якої зростає при збільшенні температури підкладки. Показано, що плівки, одержані при $T_s < 523$ К, двофазні, тоді як високотемпературні конденсати CdTe однофазні, стійкої кубічної модифікації.

Другий підрозділ містить результати прецизійного визначення періоду ґратки плівок. Встановлено, що залежність цього параметра від температури підкладки має вигляд плавної кривої з максимумом $a = 0,64841$ нм при $T_s = 650$ К. Результати вимірювання a були використані у

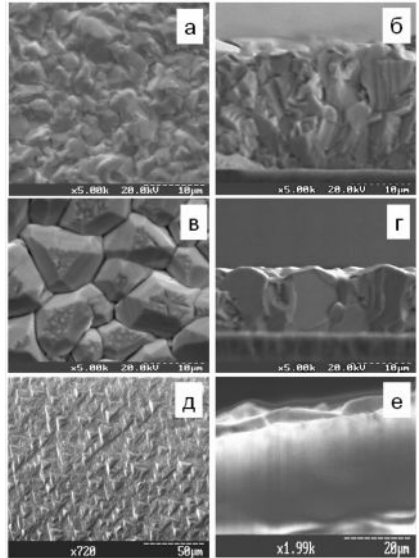


Рис. 1. Мікроструктура плівок CdTe $T_e = 893$ К: на металізованих Мо підкладках, $T_s = 698$ К (а); $T_s = 798$ К (в), та їх фрактограми (б), (г); епітаксціальна плівка CdTe на підкладці BaF_2 , $T_s = 798$ К (д), її фрактограма (е)

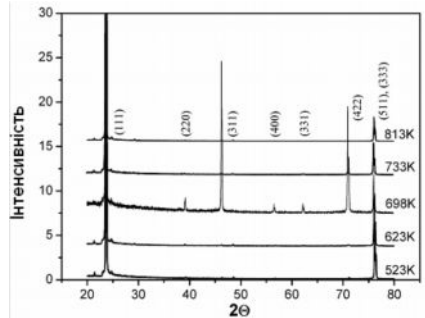


Рис. 2. Дифрактограми від плівок CdTe, отриманих при різних T_s

вимірювання a були використані у

подальшому для визначення рентгенівської густини матеріалу та загальної концентрації ТД у плівках.

У *третьому підрозділі* викладені результати вивчення субструктурних особливостей плівок CdTe. Було встановлено, що при збільшенні T_s розмір ОКР у плівках CdTe у напрямі [111] спочатку зростає від $L \sim 60$ нм до $L \sim 85$ нм, а потім зменшується до $L \sim 57$ нм, причому існує оптимальний температурний інтервал ($T_s = 600-650$ К), в якому цей розмір максимальний. Дещо по-іншому веде себе розмір ОКР у напрямі [200], при зростанні T_s він майже не змінюється і становить $L = (94-101)$ нм. Рівень мікрODEFORMAЦІЙ у напрямі [111] слабо зменшується при збільшенні T_s від $\varepsilon \sim 1,1 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \sim 0,7 \cdot 10^{-3}$. Ці значення відповідають мікронапруженням у зразках $\sigma = (28-45)$ МПа. Концентрація ДП у плівках становить $\alpha' = (0,19-0,79)$ %. За величиною ε та L у конденсатах CdTe проведена оцінка середньої густини дислокацій ρ в об'ємі зерен. Встановлено, що ρ слабо залежить від T_s і змінюється в інтервалі $10^{14}-10^{15}$ лін/м².

Результати вивчення стехіометрії конденсатів наведені у *четвертому підрозділі*. Вдалося встановити такі закономірності: плівки, отримані при підвищених температурах випарника ($T_e = 993-1115$ К), мали склад дещо, відмінний від стехіометричного з переважанням у більшості з них концентрації Cd над Te ($C_{Cd}/C_{Te} = 1,15-1,22$). Склад тонких шарів, отриманих при нижчих температурах ($T_e = 893$ К), ближчий до стехіометричного - $C_{Cd}/C_{Te} = 0,98-1,00$. При цьому, плівки, нанесені при низьких температурах підкладки ($T_s < 775$ К), мають невеликий надлишок Te над Cd, в той час як більш високотемпературні конденсати є практично стехіометричними. Концентрація компонентів сполуки слабо змінюється по товщині шару.

У результаті досліджень, в умовах близьких до термодинамічно рівноважних ($T_e = 853-893$ К, $T_s = 673-823$ К), були отримані високо орієнтовані стехіометричні стовпчасті полікристалічні плівки CdTe з великим розміром кристалітів та низькою концентрацією одно та двовимірних дефектів у об'ємі зерен, які є об'єктами оптимальними для дослідження структури ТД.

Четвертий розділ присвячений дослідженню ансамблю ТД у плівках CdTe у рамках квазіхімічного формалізму. Зокрема, у *першому підрозділі* в наближеннях ПРД та ГД проведені розрахунки концентрацій нейтральних і заряджених власних ТД та вільних носіїв заряду у монокристалах CdTe залежно від умов їх післяростового відпалу для різних наборів констант КР та моделей дефектоутворення. Використані модель Нобеля-Крегера, яка враховує наявність у матеріалі міжвузлових атомів та вакансій у підгратці металу ($Cd_i^0, Cd_i^+, Cd_i^{2+}, V_{Cd}^0, V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-}$) та модель [3*], згідно з якою у CdTe можуть виникати дефекти за механізмом Френкеля як у підгратці кадмію ($V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-}, Cd_i^{2+}$), так і телуру (Te_i^-, V_{Te}^{2+}). У цій моделі ігнорується антиструктурний дефект Te_{Cd} , хоча у [2*, 4*] цей ТД вважається домінуючим у області надлишкових тисків Те.

Крім цього застосований підхід, який дозволяє перенести акцент з вибору моделі дефектоутворення у CdTe на вірне визначення параметрів утворення та іонізації ТД. При такому підході враховуються всі можливі власні дефекти, які

можуть існувати у матеріалі $Cd_i^0, Cd_i^+, Cd_i^{2+}, V_{Cd}^0, V_{Cd}^-, V_{Cd}^{2-}, Te_i^0, Te_i^-, Te_i^{2-}, V_{Te}^0, V_{Te}^+, V_{Te}^{2+}, Te_{Cd}^0, Te_{Cd}^+, Te_{Cd}^{2+}$. Якщо, при цьому, константи КР розраховані правильно, відповідна система рівнянь адекватно опише експериментальні дані.

Проведене порівняння результатів моделювання з наявними експериментальними даними. Воно дозволило встановити, що, незважаючи на використання відмінних одна від одної моделей дефектоутворення та наборів констант КР, при високих тисках пари кадмію $P_{Cd} > 10^4$ Па спостерігається досить добра кореляція між розрахунковими та експериментальними результатами. Водночас в області високих тисків Те між розрахунками проведеними згідно різних моделей спостерігаються суттєві відмінності, що дозволяє вибрати найбільш достовірну з них. В результаті досліджень вибрані моделі дефектоутворення та відповідні набори КР, які найбільш точно описують експериментальні дані з дослідження електрофізичних властивостей монокристалів CdTe.

У *другому підрозділі* для випадків ПРД та ГД проведено моделювання процесів дефектоутворення у плівках CdTe. При цьому використовувалися моделі, набори КР та алгоритми розрахунку, апробовані для випадку монокристалів. Показано, що плівки CdTe, отримані при $T_e > (900-930)$ К, незалежно від T_s завжди мають *n*-типу провідності (рис. 3).

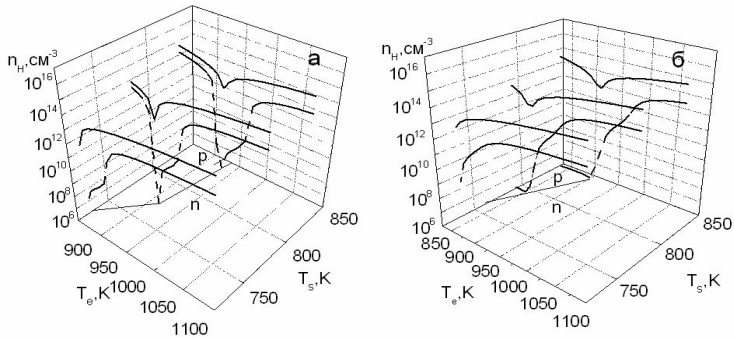


Рис. 3. Залежність холівської концентрації вільних носіїв заряду в плівках CdTe від T_e та T_s , модель [3*] (а), підхід, що враховує повний спектр ТД (б). Суцільна лінія – випадок ПРД; штрихова – ГД

У випадку повільного охолодження такі шари повинні бути достатньо високоомними, оскільки концентрація вільних носіїв у них в основному не перевищує 10^{14} см⁻³. Лише при більш низьких температурах T_e можна отримати плівки *p*-типу провідності. Одночасно температура, при якій відбувається зміна типу провідності, знижується при зменшенні T_s . Гартування плівок *n*-типу провідності призводить до збільшення їх опору від двох до десяти і більше разів (для різних моделей). При цьому існує широка область технологічних параметрів, де такі плівки стають напівізолюючими, оскільки концентрація носіїв у них не перевищує $n=(10^9-10^{10})$ см⁻³. Встановлений тип переважаючих дефектів у

матеріалі n - і p -типів провідності. У ролі домінуючого дефекту донорного типу залежно від вибору моделі виступає Cd_i^{2+} або V_{Te}^{2+} , акцепторного - V_{Cd}^{2-} чи Te_i^- .

Результати моделювання обумовили вибір температур випарника ($T_e=873$ - 1023 К) при нанесенні плівок CdTe, оскільки за таких умов можуть бути отримані шари як n -, так і p -типу провідності.

Вивчення ансамблю ТД у монокристалах та плівках CdTe з використанням розрахунків «*ab initio*», проведених у роботах [4*, 5*] здійснено у *третьому підрозділі*. Концентрація нейтральних ТД $N(X^0)$ у матеріалі визначалася за допомогою співвідношення:

$$N(X^0) = K^{\pm n} \left(P_{Cd} \sqrt{T} \right)^{nm} \exp(S_x^{vib}/k) \exp(-(E_x + U_x^{vib})/kT), \quad (1)$$

де $K = (2\pi m_{Cd} kT/h^2)^{3/2}$; m_{Cd} - маса атома Cd; $n=1$ (-1) для випадку утворення дефектів типу V_{Cd}^0 , Te_i^0 , (Cd_i^0, V_{Te}^0) ; $n=2$ (-2) для випадку утворення дефектів типу Te_{Cd}^0 (Cd_{Te}^0); k, h - сталі Больцмана та Планка.

При моделюванні враховувалося існування у CdTe усіх можливих видів власних дефектів. Значення енергетичних параметрів ТД E_x , U_x^{vib} і S_x^{vib} взяті з літературних джерел. У подальшому за концентраціями нейтральних дефектів $N(X^0)$ визначалися концентрації вільних носіїв заряду, донорних та акцепторних ТД, положення рівня Фермі у матеріалі:

$$n = N_c / (\exp[(E_g - \mu_F)/kT] + 1), \quad p = N_v / (\exp[\mu_F/kT] + 1), \quad (2)$$

$$N(X_{di}^{z+}) = \frac{N(X_{di}^0)}{g_d \exp[-(E_g - E_{di} - \mu_F)/kT] + 1}, \quad N(X_{ai}^{z-}) = \frac{N(X_{ai}^0)}{g_d \exp[(E_{ai} - \mu_F)/kT] + 1}, \quad (3)$$

$$n + N(V_{Cd}^-) + 2N(V_{Cd}^{2-}) + N(Te_i^-) + 2N(Te_i^{2-}) = \\ = p + N(Cd_i^+) + 2N(Cd_i^{2+}) + N(V_{Te}^+) + 2N(V_{Te}^{2+}) + N(Te_{Cd}^+) + 2N(Te_{Cd}^{2+}), \quad (4)$$

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

Енергію іонізації акцепторів, як і рівня Фермі при моделюванні, відраховували від верху валентної зони, а донорів - від дна зони провідності. Фактори спінового виродження рівнів бралися у відповідності до [2*].

На базі співвідношень (1)-(4) розроблений алгоритм розрахунку ансамблю ТД у монокристалах CdTe та проведена перевірка його адекватності. Встановлена наявність кореляції результатів моделювання з розрахунками,

проведеними іншими авторами, традиційним методом КР та експериментальними даними. Після цього здійснена адаптація цих алгоритмів до випадку конденсації плівок CdTe.

Для розрахунку спектра заряджених ТД у конденсатах (рис.4) використані декілька наборів значень енергій залягання ЛС власних дефектів у ЗЗ матеріалу. Взяті дані [3*], результати дослідження ТД методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [1*], енергії іонізації власних дефектів розраховані у [5*] методом «*ab initio*» (табл.1). Крім цього, запропонований власний набір енергій іонізації дефектів, що базується на результатах порівняння розрахункових та експериментальних даних.

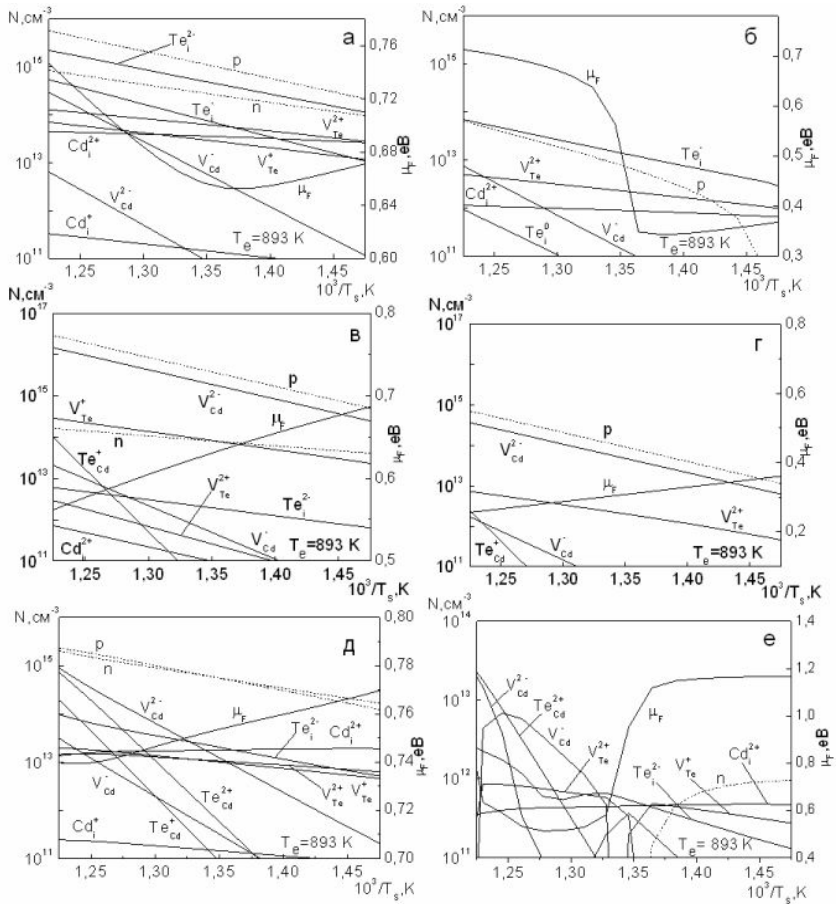


Рис. 4. Залежність концентрації ТД у плівках CdTe від T_s . Розрахунки проведені з використанням енергій залягання ЛС [3*] - (а, б); [5*] - (в, г); запропонованих у роботі (д, е): ПРД (а, в, д), ГД (б, г, е)

Енергії залягання ЛС власних ТД, що використані при моделюванні

E, eВ										Посилання
E_v+				E_c-						
V_{Cd}^-	V_{Cd}^{2-}	Te_i^-	Te_i^{2-}	Cd_i^+	Cd_i^{2+}	V_{Te}^+	V_{Te}^{2+}	Te_{Cd}^+	Te_{Cd}^{2+}	
0,05	0,80	0,15	0,57	0,02	0,17	0,01	0,34	-	-	[3*]
0,13	0,21	0,67	0,74	0,46	0,56	-	0,71	0,34	0,59	[5*]
0	0,47	-	-	-	-	$E_v+0,20$	0	0	0,20	[1*]
0,20	0,60	0,67	0,74	0,02	0,17	0,01	0,34	0,16	0,40	Дана робота

Проведені розрахунки показали, що використання при моделюванні ансамблю ТД енергій залягання ЛС, визначених методом ЕПР, призводить до сумнівних, а в деякому діапазоні температурних режимів осадження плівок навіть нефізичних значень концентрацій власних дефектів, вільних носіїв заряду та енергії Фермі. Це, очевидно, обумовлено тим, що на даний момент цим методом досліджені тільки деякі можливі у CdTe дефекти.

Результати моделювання згідно з наборами енергій іонізації ТД [3*] та [5*], краще відповідають сучасним уявленням про електрофізичні характеристики плівок CdTe та ансамблю ТД у матеріалі.

Так при використанні величин глибин залягання ЛС наведених у [3*] домінуючими дефектами як у свіжо-сконденсованих, так і у загартованих плівках CdTe є акцепторні ТД (Te_i^- , Te_i^{2-}). Відповідно плівки повинні мати *p*-тип провідності у широкому інтервалі зміни T_e і T_s (рис. 4 а, б).

Результати розрахунків, проведених з використанням енергій залягання ЛС власних ТД, одержаних у [5*], показують яскраво виражене домінування у плівках CdTe акцепторного центра V_{Cd}^{2-} в усьому дослідженому інтервалі T_e та T_s (рис. 4 в, г). Відповідно, як і у попередньому випадку, конденсати повинні мати *p*-тип провідності. Таке домінування можна пояснити невеликою глибиною залягання V_{Cd}^{2-} ($E_v+0,21$ eВ), отриманою у [5*], хоча інші дослідники вважають цей дефект більш глибоким ЛС ($E_v+0,40-0,80$ eВ).

Експериментальні дослідження показують, що плівки CdTe у більшості випадків є високоомними з концентрацією носіїв заряду, яка не перевищує $n=(10^8-10^{12})$ см⁻³. Вони у багатьох випадках мають *p*-тип, але можуть бути отримані і плівки з електронною провідністю. Найвні концентрації носіїв відповідають положенню рівноважного рівня Фермі поблизу середини ЗЗ матеріалу ($\mu_F = 0,57-0,62$ eВ). Але, як видно з рис.4, використання при моделюванні глибин залягання ЛС, розрахованих теоретично [5*], або взятих з літературних джерел [3*], забезпечує низьке значення *n*, характерне для плівок CdTe, тільки у вузькому інтервалі їх режимів конденсації. Тому виникає необхідність застосування нового набору енергій залягання ЛС власних ТД. Такий набір був запропонований на основі аналізу експериментальних даних, отриманих у даній роботі та іншими авторами (табл.1).

Результати моделювання ансамблю ТД, проведеного з використанням цього набору енергій іонізації, свідчать, що домінуючими дефектами при високих

температурах підкладки $T_s > 770$ К є V_{Cd}^{2-} (при ще більших $-Te_{Cd}^{2+}$), тоді як при низьких - Cd_i^{2+} . Переважання залежно від температури підкладки донорних або акцепторних дефектів забезпечує зміну типу провідності плівок при $T_s \sim 740$ К. Крім того, розрахунки свідчать про наявність низької концентрації вільних носіїв заряду $n = (10^7-10^{12})$ см⁻³ у швидко охолоджених плівках, що відповідає експериментальним результатам.

Результати моделювання процесів дефектоутворення у плівках, проведені на основі термодинамічних параметрів, одержаних «*ab initio*», свідчать про суттєву чутливість отриманих даних до вибору значень величин E , U_x^{vib} , S_x^{vib} , ΔE_i .

П'ятий розділ. Результати моделювання термодинамічних процесів, що супроводжують випаровування, перенесення та конденсацію плівок CdTe у КЗО, наведені у *першому підрозділі* цього розділу. Розраховані рівноважні тиски пари Cd та Te (P_{Cd} , P_{Te}), що утворюється при випаровуванні та дисоціації сполуки у випарнику. Із застосуванням законів Фіка та Хагена-Пуазейля побудована модель, яка передбачає перенесення потоків J_{Cd} , J_{Te} цієї в'язкої пари, при одночасному існуванні дифузійних та конвективних процесів, від випарника до підкладки. Газоперенесення описується такими диференціальними рівняннями:

$$-\frac{D}{kT_e} \frac{dP_{Cd}}{dx} + \frac{r^2}{8\eta} \frac{P_{Cd}}{kT_e} \left(-\frac{dP_{tot}}{dx} \right) = J_{Cd}, \quad -\frac{D}{kT_e} \frac{dP_{Te}}{dx} + \frac{r^2}{8\eta} \frac{P_{Te}}{kT_e} \left(-\frac{dP_{tot}}{dx} \right) = J_{Te}, \quad (5)$$

де D , η - коефіцієнти дифузії та в'язкості; r - радіус поперечного перерізу КЗО; $P_{tot} = P_{Cd} + P_{Te}$ - загальний тиск пари в об'ємі.

У результаті аналітичних перетворень система (5) була приведена до вигляду:

$$\ln P_{tot} + AP_{tot} - xB_2 - \ln(\exp((B_1 - B_2)x) + 1/C) - A(P_{tot}) - \ln(P_{Cd}) + L_0 B_1 = 0, \quad (6)$$

де μ_{Cd} , μ_{Te} - молярні маси Cd та Te; R - газова стала; $A = r^2/8D\eta$; $B_1 = kT_e/DQ_1$; $B_2 = kT_e/DQ_2$; $C = P_{Cd}/P_{Te} \cdot \exp((B_2 - B_1) \cdot L)$; $Q_1 = (2\pi\mu_{Cd}RT_e)^{-1/2}$; $Q_2 = (2\pi\mu_{Te}RT_e)^{-1/2}$ - константи; L_0 - довжина робочої камери випарника.

Чисельний розв'язок рівняння (6) дозволив розраховувати тиски пари P_{Cd} , P_{Te} у будь-якому перерізі x камери КЗО, у тому числі біля підкладки - P_{Cd_s} , P_{Te_s} (рис.5). Після цього за допомогою співвідношень (7) були визначені тиски пари компонентів, які конденсуються на підкладку P_{Cd_c} , P_{Te_c} :

$$N_{Cd} = (J_{Cd}/v_0) \exp(E_{acd}/kT_s), \quad N_{Te} = (J_{Te}/v_0) \exp(E_{ate}/kT_s), \quad (7)$$

де v_0 - власна частота коливань атома на підкладці; $E_{acd} = 0,81$ eВ, $E_{ate} = 0,90$ eВ - відповідні енергії активації адсорбції атомів Cd та Te.

Розрахунки показали, що процеси перенесення можуть істотно впливати на парціальні тиски компонентів сполуки біля підкладки. Різниця тисків біля випарника та підкладки може становити 1-100 Па залежно від L_0 та T_e . Крім цього, встановлено, що завдяки процесам десорбції, які супроводжують конденсацію плівок в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних ($T_s=723-823$ К), величина тиску речовини, яка конденсується на підкладку, може бути меншою від тиску пари, яка досягла підкладки, на $\Delta P=1-1,5$ Па залежно від режимів конденсації плівок. Таким чином, розроблена модель газоперенесення та конденсації дозволила визначити оптимальні для одержання близьких до стехіометричного складу плівок CdTe режими росту ($T_e=893-923$ К, $T_s=723-823$ К) та забезпечила більш адекватний розрахунок ансамблю ТД у конденсатах.

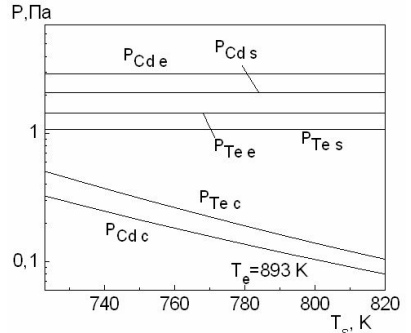


Рис. 5. Залежність тисків сконденсованих частинок від T_s ($L_0=0,03$ м)

У другому підрозділі наведена загальна характеристика ВАХ та σ - T залежностей багатошарових систем на основі плівок CdTe. Вони у подальшому використані для визначення глибини залягання ЛС ТД у конденсатах.

Встановлено, що ВАХ структур Ag/CdTe/Мо при малій напрузі зміщення U та різній полярності є майже симетричними. При високих U на ВАХ високотемпературних плівок наведених у подвійних логарифмічних координатах, спостерігалися ділянки з різним нахилом до осі U (рис. 6 а).

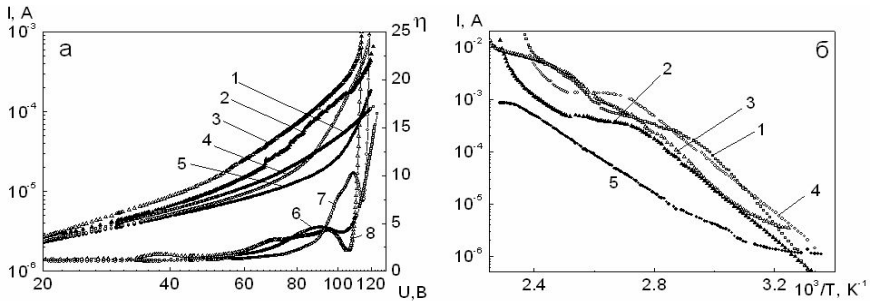


Рис. 6. Електрофізичні властивості багатошарових структур Ag/CdTe/Мо: ВАХ СОПЗ (1-5) у подвійних логарифмічних координатах (а) та приклади їх диференціювання: б – диференціювання ВАХ (2), 8-(3), 7-(4); σ - T залежності (б). Плівки CdTe отримані при $T_e = 893$ К та T_s : 673 К (1) 723 К (2); 773 К (3); 798 К (4); 823 К (5)

Як правило, виявлялися ділянки з: $I \sim U$, $I \sim U^2$, $I \sim U^{3-5}$, $I \sim U^{7-8}$. Омичні ділянки ВАХ використані нами для розрахунку питомої провідності плівок та положення рівноважного рівня Фермі в них. У ряді випадків після суперлінійних ділянок спостерігалася квадратична залежність I від U , яка потім знову переходила у суперлінійну з різним нахилом η ($\eta \sim 13-25$). Особливості ВАХ добре

розрізняються на залежностях η - $\lg U$. Кожна точка відповідного графіка визначає кут нахилу кривої $\lg I$ - $\lg U$ до осі напруги. Криві η - $\lg U$ були одержані нами шляхом знаходження похідної у кожній точці ВАХ.

Спільний аналіз залежностей $\lg I$ - $\lg U$, η - $\lg U$ та $\lg \eta$ - $\lg U$ дозволив зафіксувати особливі точки ВАХ і розмежувати різні механізми зарядоперенесення, включаючи високопольові, контактні та об'ємні. Встановлено, що при напругах зміщення $U > 50-60$ В особливості ВАХ обумовлені протіканням СОПЗ. Це дозволило використати їх для знаходження параметрів ЛС у плівках. Відповідні криві оброблялися з використанням низькотемпературного наближення методу ІС. В результаті були побудовані залежності $h(E) = (1/e)(dN/dE_F) - E_F$ (E_F - положення квазірівня Фермі), які дають можливість розраховувати глибини залягання (E_T) та концентрації (N_i) ЛС.

Результати вивчення енергетичного спектра пасток у плівках CdTe доповнювалися шляхом дослідження їх σ - T залежностей (рис.6 б). Для плівок у області високих температур вимірювання має місце активаційна залежність провідності, яка при зниженні T переходить у безактиваційну. В області температурної активації провідності спостерігалися 2-4 лінійні ділянки, розділені ділянкою насичення домішок, де нахил лінії визначався температурною залежністю рухливості носіїв заряду. Енергія активації провідності визначалася нами на кожній лінійній ділянці залежності $\lg \sigma$ - $1/T$.

У *третьому підрозділі* наведені результати визначення параметрів ЛС із ВАХ СОПЗ та σ - T залежностей та порівняння результатів експериментального дослідження структурних (стехіометрії, періоду ґратки, рентгенівської густини) та електрофізичних (концентрації носіїв та ЛС ТД, положення рівня Фермі) характеристик плівок з отриманими у результаті моделювання.

Результати розрахунків параметрів ЛС у плівках CdTe, знайдені з ВАХ СОПЗ з використанням методу ІС та методу Зюганова, наведені у табл. 2. Цими методами у полікристалічних плівках виявляється ряд груп пасток з найбільш імовірною глибиною залягання, що становить $E_{i1}=(0,68-0,70)$ еВ, $E_{i2}=(0,60-0,63)$ еВ, $E_{i3}=(0,56-0,57)$ еВ, $E_{i4}=(0,51-0,53)$ еВ, $E_{i5}=(0,45-0,46)$ еВ, $E_{i6}=(0,39-0,41)$ еВ. Концентрація ЛС лежить в інтервалі $N_i=10^{12}-10^{15}$ см⁻³ і зростає при наближенні їх енергій залягання до краю зони провідності.

ЛС, що спостерігались у полікристалічних плівках, виявлялися також і у монокристалічних зразках. У 33 монокристалічного CdTe вдавалося розрізнити пастки з енергією залягання: $E_{i1}=(0,56-0,57)$ еВ; $E_{i2}=(0,52-0,53)$ еВ; $E_{i3}=(0,45-0,46)$ еВ та $E_{i4}=(0,40-0,41)$ еВ.

Як свідчить аналіз σ - T залежностей (табл. 3), у високотемпературних полікристалічних плівках спостерігалися такі енергії активації провідності: $E_i=0,15; 0,33; 0,40-0,41; 0,46; 0,57-0,60, 0,80$ еВ. Енергія активації $E=1,50 - 1,52$ еВ, яка є характерною для високих температур вимірювання, відповідає ширині 33 CdTe. У монокристалічних плівках CdTe виявлялися ЛС з меншою енергією активації: $E_i=0,06-0,07; 0,13-0,14; 0,22-0,23; 0,29; 0,40; 0,46$ еВ.

Інтерпретація цих ЛС проведена шляхом порівняння експериментальних результатів з літературними даними.

Таблиця 2

Параметри ЛС у плівках CdTe, визначені з використанням кількох модифікацій диференціального методу та розраховані з використанням квазіхімічного формалізму

Режими конденсації плівок	Модельний метод Зюганова		Метод ІС			Розрахунок концентрації ТД N_v , см ⁻³
	E_b , еВ	N_i , см ⁻³ , монорівень	E_b , еВ	N_i , см ⁻³ , монорівень	N_i , см ⁻³ , гаус	
$T_s=723$ К, $T_e=893$ К	0,62	$3,7 \cdot 10^{15}$	0,62	$6,6 \cdot 10^{15}$	$1,6 \cdot 10^{15}$	$4,1 \cdot 10^{12}$
			0,56	$4,4 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{15}$	
$T_s=748$ К, $T_e=893$ К	0,61	$4,3 \cdot 10^{14}$	0,61	$1,4 \cdot 10^{15}$	$2,3 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{13}$
	0,58	$8,5 \cdot 10^{14}$	0,57	$2,7 \cdot 10^{15}$	$4,6 \cdot 10^{14}$	
$T_s=773$ К, $T_e=893$ К	0,60	$2,64 \cdot 10^{15}$	0,61	$4,9 \cdot 10^{15}$	$9,7 \cdot 10^{14}$	$7,9 \cdot 10^{13}$
			0,56	$3,5 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{15}$	
$T_s=798$ К, $T_e=893$ К	0,62	$5,6 \cdot 10^{15}$	0,61	$9,4 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{15}$	$3,1 \cdot 10^{14}$
			0,58	$1,7 \cdot 10^{15}$	$4,2 \cdot 10^{15}$	
$T_s=823$ К, $T_e=893$ К	0,64	$9,81 \cdot 10^{15}$	0,62	$2,0 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{15}$	$1,3 \cdot 10^{15}$
			0,57	$1,7 \cdot 10^{16}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	
$T_s=748$ К, $T_e=1068$ К	0,66	$2,1 \cdot 10^{12}$	0,69	$9,8 \cdot 10^{11}$	$5,6 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{12}$
	0,62	$3,4 \cdot 10^{13}$	0,63	$4,3 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	
	0,57	$2,6 \cdot 10^{13}$	0,56	$8,2 \cdot 10^{12}$	$4,9 \cdot 10^{12}$	
			0,40	$4,3 \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^{13}$	
$T_s=753$ К, $T_e=993$ К епітаксіальна			0,62	$4,6 \cdot 10^{12}$	$5,6 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{12}$
			0,52	$1,3 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	
			0,41	$1,1 \cdot 10^{14}$	$4,9 \cdot 10^{12}$	

Оскільки спектр думок про глибини залягання рівнів тих чи інших власних ТД в CdTe дуже широкий, була можлива лише приблизна ідентифікація виявлених ЛС (табл. 3).

Таблиця 3

Глибини залягання рівнів ЛС дефектів у 33 CdTe

Із ВАХ СОПЗ	E_b , еВ		Можлива інтерпретація
	Із σ - T залежностей		
полікристалічні плівки	полікристалічні плівки	епітаксіальні плівки	
0,68-0,70	-	-	V_{Te}^{2+} (0,71 еВ) [5*]
0,60-0,63	0,60	-	Te_{Cd}^{2+} (0,59 еВ) [5*]
0,56-0,57	0,57	-	Cd_i^{c2+} (0,56 еВ) [5*]
0,51-0,53	-	-	V_{Te}^{2+} (0,50 еВ) [5*]
0,45-0,46	0,46	0,46	Cd_i^{c2+} (0,46 еВ) [5*]
0,39-0,40	0,40-0,41	0,40	Te_{Cd}^{2+}, V_{Te}^+ (0,40 еВ) [4*]
-	0,33	0,29	Cd_i^{a2+} (0,33 еВ) [5*]
-	-	0,22-0,23	Cd_i^{2+} (0,20 еВ) [4*]
-	0,15	0,13-0,14	
-	-	0,06-0,07	

З використанням отриманих результатів проведений розрахунок концентрації деяких видів найбільш глибоких власних ТД та положення рівня Фермі у плівках. Показано, що у випадку ПРД рівень Фермі слабо змінюється (0,65-0,70 еВ) поблизу середини ЗЗ, що відповідає напівізолюючому матеріалу.

За даними моделювання розраховані стехіометрія плівок, їх період ґратки та рентгенівська густина. Проведено порівняння отриманих величин з експериментальними даними. Встановлена кореляція цих результатів.

Остаточні висновки про достовірність розробленого алгоритму моделювання ансамблю ТД можна розробити за результатами порівняння теоретично розрахованого положення рівня Фермі з одержаним експериментально шляхом вимірювання провідності зразків (рис.7).

З рис.7 видно, що найкраще відповідають експериментальним даним результати моделювання проведеного згідно з наборами енергій залягання ЛС [3*] та запропонованими у роботі. При цьому відхилення результатів моделювання від експериментальних не перевищує 0,07 еВ.

У **висновках** подано перелік та стислу характеристику основних результатів роботи.

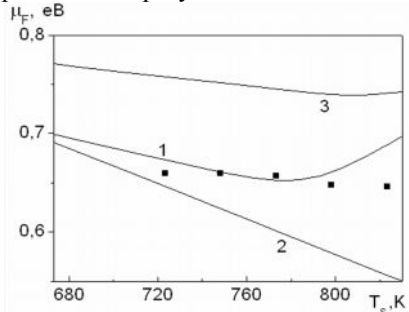


Рис.7. Результати порівняння результатів моделювання та експериментальних даних. Розрахунок μ_F у плівках CdTe: використані різні набори енергій залягання ЛС 1 - [3*], 2 - [5*], 3 - запропоновані в даній роботі, ■ – експериментальні дані

ВИСНОВКИ

1. Проведене комплексне дослідження структурних (морфології поверхні, розмірів зерна, текстури, фазового складу, періоду ґратки матеріалу) і субструктурних (розміру ОКР, рівня мікронапружень) характеристик плівок CdTe, отриманих методом КЗО, а також їх стехіометрії залежно від умов нанесення. Виявлений оптимальний температурний інтервал ($T_s=600-650$ K), в якому розмір ОКР у напрямку [111] є максимальним $L \sim 85$ нм. Встановлено, що зміна рівня мікрореформацій у плівках у напрямі [111] носить активіційний характер, при цьому ε слабо зменшується при збільшенні T_s від $\varepsilon=1,1 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon=0,7 \cdot 10^{-3}$. За результатами цих досліджень розраховані концентрація ДП ($\alpha \approx 0,19-0,79$ %) та густина дислокацій у плівках ($\rho=3,9-8,1 \cdot 10^{14}$ лін/м²).

Визначені умови конденсації ($T_c=893-923$ K, $T_s=673-823$ K) однофазних високотекстурованих, структурно-досконаlih полікристалічних плівок CdTe з великим розміром зерен ($d > 10$ мкм) та стовпчастою структурою, в яких вплив меж кристалітів та інших протяжних дефектів у середині зерен на їх електрофізичні характеристики мінімальний.

2. Уперше здійснено порівняння результатів розрахунків ансамблю ТД у монокристалах CdTe, проведених з використанням декількох найбільш обґрунтованих у наш час моделей дефектоутворення та наборів констант КР, що

дозволило вибрати найбільш адекватну з них.

Запропонований універсальний підхід, що враховує найбільш повний спектр ТД у халькогеніди. З використанням цього підходу для двох крайніх випадків, ПРД та ГД, описані процеси дефектоутворення у монокристалах та тонких плівках CdTe, одержаних в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Встановлено, що різні моделі передбачають, що плівки CdTe, отримані при $T_e > 900-970$ К, незалежно від температури підкладки, завжди мають n -тип провідності. Лише при нижчих температурах T_e можна отримати плівки p -типу. При цьому температура зміни типу провідності знижується при зменшенні температури підкладки.

3. З використанням розрахунків термодинамічних параметрів дефектів «*ab initio*» проведено дослідження процесів дефектоутворення у плівках CdTe. Розраховані концентрації домінуючих ТД та вільних носіїв заряду (ПРД $N \sim (7 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16}) \text{ см}^{-3}$, $n \sim (3 \cdot 10^{14} - 10^{15}) \text{ см}^{-3}$, ГД $N \sim (10^{12} - 8 \cdot 10^{13}) \text{ см}^{-3}$, $n \sim (5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3})$). Встановлено, що тип домінуючих ТД, як і тип провідності матеріалу істотно, залежить від вибору енергетичних параметрів дефектоутворення. Розраховано положення рівня Фермі у плівках залежно від фізико-технологічних режимів їх нанесення. Показано, що у випадку повної рівноваги рівень Фермі слабо змінюється (0,65-0,70 еВ) поблизу середини ЗЗ матеріалу, що відповідає напівізолюючому матеріалу.

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

5. За допомогою методів аналізу ВАХ СОПЗ та $\sigma-T$ залежностей у ЗЗ полікристалічного матеріалу виявлені ЛС з енергіями залягання $E_{i1} = (0,68-0,70)$ еВ; $E_{i2} = (0,60-0,63)$ еВ; $E_{i3} = (0,56-0,57)$ еВ; $E_{i4} = (0,51-0,53)$ еВ; $E_{i5} = (0,45-0,46)$ еВ; $E_{i6} = (0,39-0,41)$ еВ; $E_{i7} = 0,33$ еВ; $E_{i8} = (0,13-0,15)$ еВ та концентраціями $N_i = 10^{12} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним ТД, а також їх комплексам. Ці дані використані при моделюванні ансамблю дефектів у плівках CdTe.

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

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості/Д.В.Корбутяк, С.В.Мельничук. - К: Іван Федоров, 2000. -198 с.
2. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride/R.Grill, A.Zappettini//Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. - 2004.-V.48-P. 209-244.
3. Прокопів В.В. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуру методом термодинамічних потенціалів/В.В.Прокопів, П.М.Фочук, І.В.Горічок, Є.В.Вержак //ФХТТ.- 2007.-Т.8, №2.-С.380-387.
4. Berding M.A. Annealing conditions for intrinsic CdTe/M.A.Berding//Appl. Phys. Let.-1999.-V.74, №4.-P. 552-554.
5. Wei S.H. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductor: The case of CdTe/S.H.Wei, S.B. Zhang//Phys. Rev.B.-2002.-V.66, 155211.-P. 1-10.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Kosyak V.V.** Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films/V.V.Kosyak, M.M.Kolesnik, A.S.Opanasyuk//J.Mater. Sci:Mater.Electr.-2008.-V.19.-P. S375-S381.
2. **Kosyak V.V.** Calculation of Point Defects Ensemble in CdTe Films Considering Transport Phenomenon in Gas Phase/V.V.Kosyak, A.S.Opanasyuk, I.Yu.Protsenko//Radiation Measurements. - 2007. - V. 42, №4. - P. 855-858.
3. **Kosyak V.V.** Calculation of Fermi level location and point defect ensemble in CdTe single crystal and thin films/V.V.Kosyak, A.S.Opanasyuk//Semicond. Phys. Quantum Electr. Optoelectr. - 2007. - V. 10, №3. - P. 95-102.
4. **Kosyak V.V.** Point Defects Ensemble in CdTe Single Crystals and Films in the Case of Full Equilibrium and Quenching/V.V.Kosyak, A.S.Opanasyuk, I.Yu.Protsenko//Functional Materials. - 2005. - V.12, №4.- P. 797-806.
5. **Косяк В.В.** Ансамбль точкових дефектів у монокристалах CdTe у випадку повної рівноваги та закалювання/В.В.Косяк, А.С.Опанасюк//ФХТТ. - 2005. - Т.6, №3.-С. 99-109.
6. **Косяк В.В.** Квазіхімічний опис дефектів у телуриді кадмію/В.В.Косяк, А.С.Опанасюк, Н.М.Опанасюк, І.Ю.Проценко//Вісник Сум ДУ. Серія Фізика, математика, механіка. - 2004. -Т. 69, №10. - С.5-15.
7. Calculation of Point Defects Ensemble in CdTe Films Considering Transport Phenomenon in Gas Phase: матеріали міжнар. конф. 6-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation - LUMDETR-2006 (Lviv, Ukraine, 19 - 23.06.2006)/**V.V.Kosyak**, A.S.Opanasyuk, M.M.Kolesnik. - Lviv, 2006. - 205 p.
8. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films: матеріали міжнар. конф. 12th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors - DRIP-XII (Berlin, Germany, 09-13.09.2007)/**V.V.Kosyak**, A.S.Opanasyuk, M.M.Kolesnik. - Berlin, 2007.- 174 p.
9. Calculation of Point Defect Structure Fermi Level Location in CdTe and ZnTe Thin Films Considering Transport Phenomenon in Gas Phase: матеріали міжнар. конф. Semiconductor Materials and Optics SMMO-2007 (Warsaw, Poland, 18-21.10.2007)/**V.V.Kosyak**, A.S.Opanasyuk, M.M.Kolesnik. - Warsaw, 2007. - 37 p.

10. Structure and Electrophysical Properties of CdTe and ZnTe Thin Films: матеріали міжнар. конф. 22 Nordic semiconductor meeting - NSM-22, (Stockholm, Sweden 2-06.06.2007)/**V.V. Kosyak**, A.S. Opanasyuk, S.M. Danilchenko, M.M. Kolesnik. - Stockholm, 2007.- 123 p.

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

12. Quasichemical description of the point defects ensemble in single crystals and CdTe films in case of full equilibrium and conditioning: матеріали міжнар. конф. Кристалічні матеріали - ICCM-2005 (Харків, Україна 30.05-02.06.2005)/**V.V.Kosyak**, A.S.Opanasyuk. - Харків, 2005 p. - 255 с.

13. Ансамбль точкових дефектів у монокристалах CdTe у випадку повної рівноваги та закалювання: матеріали міжнар. конф. Фізика і технології тонких плівок - МКФТТП-Х (Івано-Франківськ, Україна 16-21.05.2005)/**В.В.Косяк**, А.С.Опанасюк. - Івано-Франківськ, 2005 p. - 239 с.

14. Явища перенесення та осадження при одержанні плівок CdTe методами квазізамкненого об'єму та "гарячої стінки: матеріали міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2006 (Львів, Україна, 15.-17.05.2006)/**В.В.Косяк**, М.М.Колесник.-Львів, 2006.-253 с.

15. The influence of the transport phenomenon in the gas phase on electrophysical properties of CdTe films: матеріали міжнар. конф. Сенсорна електроніка та мікросистемні технології - СЕМСТ-2 (Одеса, Україна 26-30.06.2005)/**V.V.Kosyak**, A.S.Opanasyuk, M.M.Kolesnik. - Одеса, 2006 p. - 303 с.

16. Розрахунок положення рівня Фермі та структури точкових дефектів в монокристалах та плівках CdTe: матеріали міжнар. конф. молодих вчених з фізики напівпровідників Лашкарьовські читання - 2007 (Київ, Україна, 25-26.04.2007)/**В.В.Косяк**, А.С.Опанасюк. - Київ, 2007 p. - 88 с.

АНОТАЦІЯ

Косяк В.В. Структура точкових дефектів у плівках телуриду кадмію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2008.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесів дефектоутворення у плівках CdTe шляхом порівняння результатів моделювання з даними комплексного вивчення структурних і електрофізичних характеристик моно- та полікристалічних шарів матеріалу, одержаних методом квазізамкненого об'єму (КЗО) в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних.

Запропонований та реалізований універсальний підхід до опису процесів дефектоутворення у телуриді кадмію, що враховує найбільш повний спектр точкових дефектів матеріалу. З використанням цього підходу та результатів розрахунків термодинамічних параметрів дефектоутворення «*ab initio*», проведено моделювання ансамблю власних дефектів у плівках CdTe для

випадків повної рівноваги та гартування залежно від фізико-технологічних умов їх вирощування. При моделюванні враховані процеси перенесення в'язкої пари компонентів з'єднання від випарника до підкладки, що відбуваються при конденсації у КЗО. Розрахунки проведено для різних наборів енергій іонізації власних дефектів, при цьому використані результати експериментального вивчення параметрів локалізованих станів (ЛС) у плівках методом аналізу ВАХ СОПЗ та залежностей провідність-температура.

На відміну від традиційного підходу оптимізація параметрів дефектоутворення проведена шляхом порівняння результатів моделювання як з електричними (концентрація носіїв та ЛС дефектів, провідність, положення рівня Фермі), так і зі структурними (стехіометрія, період ґратки, рентгенівська густина) характеристиками плівок.

Ключові слова: тонкі плівки, власні точкові дефекти, моделювання процесів дефектоутворення, вольт-амперні характеристики, параметри локалізованих станів.

АННОТАЦІЯ

Косяк В.В. Структура точечних дефектів в плівках теллурида кадмія. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2008.

Диссертация посвящена исследованию процессов дефектообразования в пленках CdTe путем сравнения результатов моделирования структуры точечных дефектов (ТД) в рамках квазикхимического формализма с данными комплексного изучения структурных и электрофизических характеристик моно- и поликристаллических слоев материала, полученных методом квазизамкнутого объема (КЗО) в условиях, близких к термодинамически равновесным.

Проведено комплексное исследование структурных и субструктурных характеристик пленок CdTe, их стехиометрии в зависимости от условий получения (температуры испарителя T_e и подложки T_s). Определены параметры конденсации структурно-совершенных, однофазных, высокотекстурированных поликристаллических пленок со столбчатой структурой и большим размером зерен ($d > 10$ мкм), в которых влиянием границ кристаллитов и протяженных дефектов в середине зерна на электрические свойства слоев можно пренебречь. Для таких пленок возможно достоверное сравнение результатов моделирования с результатами измерения их электрофизических характеристик.

Предложен и реализован универсальный подход для описания процессов дефектообразования в CdTe, учитывающий наиболее полный спектр ТД в материале. С использованием этого подхода и результатов расчетов термодинамических параметров дефектообразования «*ab initio*» проведено моделирование ансамбля собственных дефектов в пленках для случаев полного равновесия и закаливания в зависимости от физико-технологических условий их получения. При моделировании учтены процессы переноса вязкого пара компонентов соединения от испарителя к подложке, происходящие при

конденсации в КЗО. Расчеты проведены для различных наборов энергий ионизации ТД, при этом использованы результаты экспериментального изучения параметров локализованных состояний (ЛС) в пленках, полученные методом анализа ВАХ токов, ограниченных пространственным зарядом и зависимостей проводимость-температура. Этими методами в запрещенной зоне поликристаллического материала выявлены ЛС с энергиями залегания $E_{i1}=(0,68-0,70)$ эВ; $E_{i2}=(0,60-0,63)$ эВ; $E_{i3}=(0,56-0,57)$ эВ; $E_{i4}=(0,51-0,53)$ эВ; $E_{i5}=(0,45-0,46)$ эВ; $E_{i6}=(0,39-0,40)$ эВ; $E_{i7}=0,33$ эВ; $E_{i8}=(0,13-0,15)$ эВ и концентрациями $10^{12} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Данные уровни были идентифицированы как собственные ТД.

В отличие от традиционного подхода оптимизация параметров дефектообразования проведена путем сравнения результатов моделирования как с электрическими (концентрация носителей и ЛС, проводимость, положение уровня Ферми), так и со структурными (стехиометрия, период решетки, рентгеновская плотность) характеристиками пленок.

THE SUMMARY

Kosyak V.V. Point defect structure in cadmium telluride films. – Manuscript.

The thesis for the candidate of physical and mathematical sciences on the speciality 01.04.07 – solid state physics – Sumy State University, Sumy, 2008.

The thesis is devoted to research of point defect creation in CdTe thin films by the comparison of model data with results of complex investigation structural and electrophysical characteristics epitaxial and polycrystalline layers obtained by closed space sublimation technique.

The universal approach, which takes into account the most complete spectrum of point defects, is devised for description of point defect creation. With the use of this approach and results of «*ab initio*» calculations of thermodynamics parameters of defect creation, modeling of point defect ensemble at different growth conditions for full equilibrium and quenching was carry out.

The transport phenomenon of viscous vapor from evaporator to substrate, which accompanied condensation of thin films by closed space sublimation technique, was taking into account during point defect modeling. Calculation performed for different set of native defects ionization energy values, in addition, experimental results of localized states parameters obtained by the analysis of space limited current charge current - voltage characteristics and temperature - conductivity dependencies investigation in thin films, were used.

Unlike the traditional approach, optimization of defect creation parameters were realized by the comparison of model data with electrophysical (charge carrier and localized states concentration, conductivity, Fermi level location) and structural (stoichiometry, lattice parameter, density) thin films characteristics.

Key words: thin films, native point defects, modeling of defect creation, current-voltage characteristics, parameters of localized states.

Підп. до друку 08.01.2008.
Обл.-вид. арк. 0,9.
Ум. друк. арк. 1,2
Наклад 100 пр.
Замовлення №

Формат 60×90/16.
Папір ксерокс ний.
Гарнітура Times New Roman Cyr.
Друк офсетний.

Видавництво СумДУ.40007. м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.
Свідоцтво ДК № 3062 ві д 17. 12. 2007 р.
Друкарня СумДУ. 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.