

УДК 538.975(043.5)

УКПП

№ держреєстрації № 0115U000665с

Інв. №

Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2; тел. (0542) 39-23-72,
факс (0542) 33-40-58

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи

д-р. фіз.–мат. наук, професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО–ДОСЛІДНУ РОБОТУ

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ
І ТОВСТИХ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ CdTe З ІЗОВАЛЕНТНИМИ
ДОМІШКАМИ (Mn, Zn) ДЛЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ДЕТЕКТОРІВ
ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ
(остаточний)

Начальник НДЧ

канд. фіз.–мат. наук., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

д-р. фіз.–мат. наук, професор


А.С. Опанасюк

2017

Рукопис закінчено 20 грудня 2017 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 28
грудня 2017 р. №4

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: пров. наук. співроб., д-р. фіз.–мат. наук, професор	(20.12.2017)	А.С. Опанасюк (вступ, підрозділи 1.4, 1.5, 3.2.2, 3.4.2, 3.5, 3.6, висновки)
канд. фіз.–мат. наук, старш. наук. співроб.	(20.12.2017)	Д.І. Курбатов (підрозділи 3.2.1, 3.7.1.1, 3.7.2.1)
канд. фіз.–мат. наук, мол. наук. співроб.	 (20.12.2017)	В.В. Косяк (підрозділи 1.3, 2.11, 3.7.1.2, 3.7.2.2, 4.1, 4.2)
д-р. фіз.–мат. наук, старш. наук. співроб.	 (20.12.2017)	О.Г. Пономарьов (підрозділи 2.6, 3.4.3)
мол. наук. співроб	(20.12.2017)	О.А. Доброжан (підрозділи 5.1, 5.32)
мол. наук. співроб	(20.12.2017)	Я.В. Знаменчиков (підрозділ 1.1, 1.2, 3.1, 3.2, 3.2.3, 3.3, 3.7)
мол. наук. співроб	(20.12.2017)	О.В. Д'яченко (підрозділи 2.1, 2.5, 2.8, перелік джерел посилання, оформлення)
мол. наук. співроб	(20.12.2017)	Ю.С. Єрмоєнко (підрозділи 2.7, 3.4.1, 3.5, оформлення)
Аспірант, мол. наук. співроб	(20.12.2017)	Ю.С. Шамардін (підрозділи 2.2, 2.3, 2.4, перелік джерел посилання)
Студент	(20.12.2017)	А.О. Салогуб (студентка ФЕ-21) (підрозділи 2.9, оформлення)

Студент	(20.12.2017)	П.С. Данильченко (студент ЕС-41) (підрозділ оформлення)	5.2,
Студент	(20.12.2017)	О.К. Кононов (студент ЕС-31) (підрозділ 1.5, оформлення)	
Студент	(20.12.2017)	М.Є. Істратов (студент ЕС-31) підрозділ 5.3.1, перелік джерел посилання)	
Студент	(20.12.2017)	О.В. Кочубей (студент ЕС-21) (2.2, оформлення)	
Студент	(20.12.2017)	А.Ю Олексієнко (студент ЕС-41) (оформлення)	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 218 с., 22 табл., 79 рис., 307 джерел

ДЕТЕКТОРИ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ, ДЕФЕКТИ, ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ІЗОВАЛЕНТНІ ДОМІШКИ, ЛОКАЛІЗОВАНІ СТАНИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПЛІВКИ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ, СПОЛУКИ A_2B_6 , СТРУКТУРА, ТВЕРДІ РОЗЧИНИ,

Об'єкт досліджень: процеси структуроутворення у вакуумних конденсатах твердих розчинів $CdTe$ з ізовалентними домішками 3d-елементів (Mn , Zn), їх вплив на структурні та субструктурні особливості плівок, ансамбль точкових дефектів, люмінесцентні та електричні властивості з метою отримання плівок з високою структурною якістю та контрольованими властивостями (дефектністю, опором, часом життя носіїв заряду), які можна використовувати як базові шари детекторів жорсткого випромінювання, сонячних елементів та інших приладів мікроелектроніки.

Мета роботи: З'ясування можливості використання тонко- і товстоплівкових структур на основі трикомпонентних твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_x(Mn)_xTe$ для поглинаючих шарів детекторів іонізуючого випромінювання. Оптимізація структурних, люмінесцентних та електрофізичних характеристик плівкових базових шарів на основі твердих розчинів A_2B_6 для їх подальшого використання у приладах мікроелектроніки та геліоенергетики.

Предмет досліджень: структурні, електричні, оптичні, люмінесцентні властивості, ансамбль дефектів тонких і товстих полікристалічних плівок твердих трикомпонентних розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, отриманих при різних умовах вирощування методом квазізамкненого об'єму при різних умовах конденсації.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	8
Вступ.....	9
1 Основні властивості халькогенідних плівок, їх отримання та застосування	11
1.1 Структурні та оптичні характеристики твердих розчинів CZT, CMT ..	11
1.2 Основні методи отримання та властивості плівок CZT, CMT	19
1.3 Застосування плівок CZT, CMT у детекторах іонізуючого випромінювання та у сонячних перетворювачах	24
1.4 Класифікація ЛС у напівпровідниках	32
1.5 Дефекти у плівках сполук A_2B_6 та їх твердих розчинах	35
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	37
2.1 Одержання плівок твердих розчинів сполук методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі.....	37
2.2 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту.....	39
2.3 Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок.....	39
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень	40
2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів	43
2.6 Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок.....	45
2.7 Методики дослідження оптичних властивостей плівок	47
2.8 Методики дослідження Раманівських спектрів	48
2.9 Методика дослідження спектрів ФЛ.....	48
2.10 Методика електровимірювань	49
2.11 Розрахунок ансамблю ТД у плівках	51
2.12 Методика моделювання оптичних та рекомбінаційних втрат у ФЕП на основі ГП n-CdS(ZnS, ZnSe)/p-CdTe	52
3 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ CZT, CMT	61
3.1 Структурні особливості плівок CZT	61
3.2 Дослідження низькотемпературної ФЛ конденсатів.....	70

3.2.1 Люмінесцентні характеристики плівок ZnTe.....	70
3.2.2 ФЛ характеристики плівок CdTe.....	75
3.2.3 Люмінісцентні властивості плівок CZT.....	82
3.3 Раманівські спектри від плівок CZT.....	92
3.4 Структурні та оптичні особливості полікристалічних плівок CdTe та СМТ.....	101
3.4.1 Морфологія поверхні та структура плівок CdTe та СМТ.....	101
3.4.2 Фазовий склад та текстура конденсатів.....	104
3.4.3 Дослідження елементного складу плівок СМТ.....	108
3.5 Оптичні характеристики плівок СМТ.....	112
3.6 Дослідження спектрів крайової ФЛ плівок СМТ з малим вмістом марганцю.....	118
3.7 ВАХ і фоточутливість структур на основі плівок CZT.....	119
3.7.1 Загальна характеристика ВАХ та $\sigma - T$ залежностей плівок халькогенідів.....	131
3.7.1.1 ВАХ багат шарових структур на основі плівок ZnTe.....	131
3.7.1.2 ВАХ багат шарових структур на основі плівок CdTe.....	137
3.7.2 Визначення параметрів ЛС плівок халькогенідних сполук із ВАХ СОПЗ та $\sigma - T$ залежностей.....	143
3.7.2.1 Параметри ЛС у плівках ZnTe.....	143
3.7.2.2 Параметри ЛС у плівках CdTe.....	149
4 РОЗРАХУНОК АНСАМБЛЮ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У CdTe У РАМКАХ КВАЗІХІМІЧНОГО ФОРМАЛІЗМУ.....	153
4.1 Розрахунок ансамблю ТД у монокристалах та плівках CdTe.....	153
4.2 Нові підходи до розрахунку рівноваги ТД у халькогенідних матеріалах.....	158
5 ОПТИМІЗАЦІЯ ОПТИЧНИХ ТА РЕКОМБІНАЦІЙНИХ ВТРАТ У ФЕП НА ОСНОВІ ПОГЛИНАЛЬНИХ ШАРІВ CdTe.....	165
5.1. Оптичні втрати враховуючи відбивання та поглинання сонячної енергії у ФЕП на основі шарів CdTe.....	165

5.2 Побудова зонної діаграми ГП n-ZnS/p-CdTe та p-ZnTe/n-CdTe	170
5.3 Визначення рекомбінаційних втрат в ФЕП із поглинальним шаром CdTe	176
5.3.1 Ширина області просторового заряду та квантовий вихід ФЕП	176
5.3.2 Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на фотоелектричні характеристики (J_{sc} , η) ФЕП на основі CdTe.....	179
ВИСНОВКИ.....	182
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	188

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

W – вюрцит

ZB – сфалерит

ВАХ – вольт-амперна характеристика

ГП - гетероперехід

ДП – дефекти пакування

ЗЗ – заборонена зона

ІС –інжекційна спектроскопія

КЗО – квазізамкнений об'єм

ОКР – області когерентного розсіювання

СЕ – сонячний елемент

ТД – точкові дефекти

ФЕП – фотоелектричний перетворювач

ФЛ – фотолюмінесценція

ВСТУП

Актуальність теми. Плівки сполук A_2B_6 , а також тверді розчини на їх основі, знаходять широке використання при створенні приладів мікро-, оптоелектроніки та фотовольтаїки. Для ефективної роботи таких приладів необхідно отримувати шари з керованими оптичними та електричними властивостями, які в значній мірі визначаються їх структурно-фазовим станом та ансамблем точкових дефектів (ТД). Одним із ефективних методів керування структурно чутливими властивостями сполук A_2B_6 є введення ізовалентних домішок та формування таким чином твердих розчинів. Введення третього елемента у бінарну сполуку дозволяє у широких межах змінювати такі важливі параметри матеріалу як період ґратки, спорідненість до електрона, ширина забороненої зони (ЗЗ), провідність тощо. Як результат, можливо створення гетеропереходів (ГП), які є основою великої кількості приладів електроніки, з добре узгодженими періодами ґратки. У свою чергу це забезпечує низьку концентрацію дислокацій невідповідності на гетеромежі, що дозволяє ефективно використовувати такі структури для створення тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП), фотодетекторів та детекторів іонізуючого випромінювання, тощо. Крім цього тверді розчини халькогенідів у плівковому стані можуть використовуватися як базовий матеріал для приладів фото- та електролюмінесценції, газових сенсорів, приладів спінтроники та ін. Однак фізико-технологічні основи отримання таких матеріалів з контрольованими властивостями за допомогою дешевих методів не розроблені, що і обумовило мету роботи.

Мета роботи. Розробка матеріалознавчих основ отримання плівок $CdTe$, $ZnTe$ та їх твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (CZT), $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (CMT) вакуумними методами, а також фізико-технологічних прийомів керування структурними, оптичними та фотолюмінесцентними характеристиками матеріалів з метою отримання зразків з програмованими фізичними властивостями.

З'ясування можливості використання плівкових структур на основі сполук CdTe, CZT, CMT, як адсорбуючих шарів сонячних елементів (СЕ) нового покоління та детекторів жорсткого випромінювання. Оптимізація структурних та оптичних характеристик базових шарів на основі твердих розчинів для їх подальшого використання у приладах мікроелектроніки.

1 ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ПЛІВОК, ЇХ ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Структурні та оптичні характеристики твердих розчинів CZT, СМТ

Телурид кадмію відноситься до сполук групи A_2B_6 . Це єдиний матеріал у цій групі який може бути отриманий як n так і p -типу провідності. CdTe звичайно кристалізується у структурі сфалериту, що належить до групи кубічних симетрій і складається з двох гранецентрованих кубічних ґраток (ГЦК), зсунутих одна відносно іншої на чверть просторової діагоналі кристалографічної комірки. Кожна з цих підґраток утворена атомами кадмію або атомами телуру (Te) як це показано на рис. 1.1. Таким чином, кожен атом у кристалічній ґратці оточений чотирма сусідніми атомами, що належать до іншої ГЦК підґратки. Чотири валентні електрони перерозподіляються між сусідніми атомами розташованими у формі тетраедра, утворюючи ковалентні зв'язки.

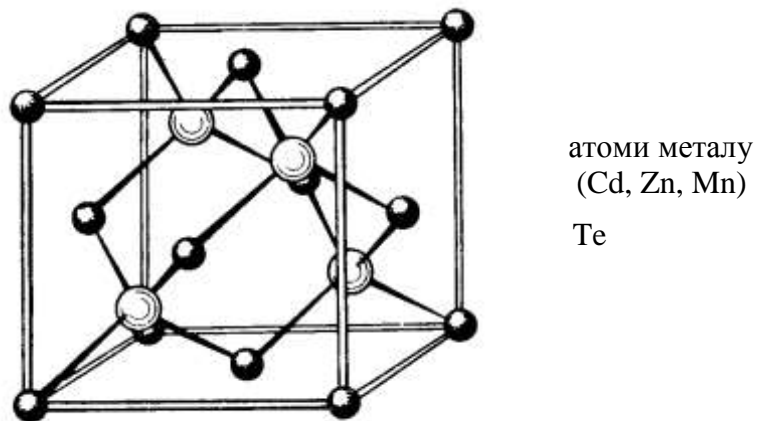


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура сфалеритної фази CdTe, CZT,
СМТ

У загальному випадку механізм утворення твердого розчину полягає у взаємному заміщенні атомів за підґраткою металу (Cd, Zn, Mn), тоді як концентрація атомів у підґратці халькогену (Te) залишається незмінною. Відповідно основні фізичні параметри потрійних твердих розчинів можуть

набувати проміжні властивості порівняно з базовими чистими бінарними сполуками. Наприклад, у твердому розчині CZT при $x=0,1$ відбувається зменшення параметру кристалічної ґратки матеріалу, що супроводжується збільшенням його ширини ЗЗ, разом з тим твердий розчин з таким відносно невеликим вмістом цинку все ще має властивості наближені до чистого CdTe (рис. 1.2).

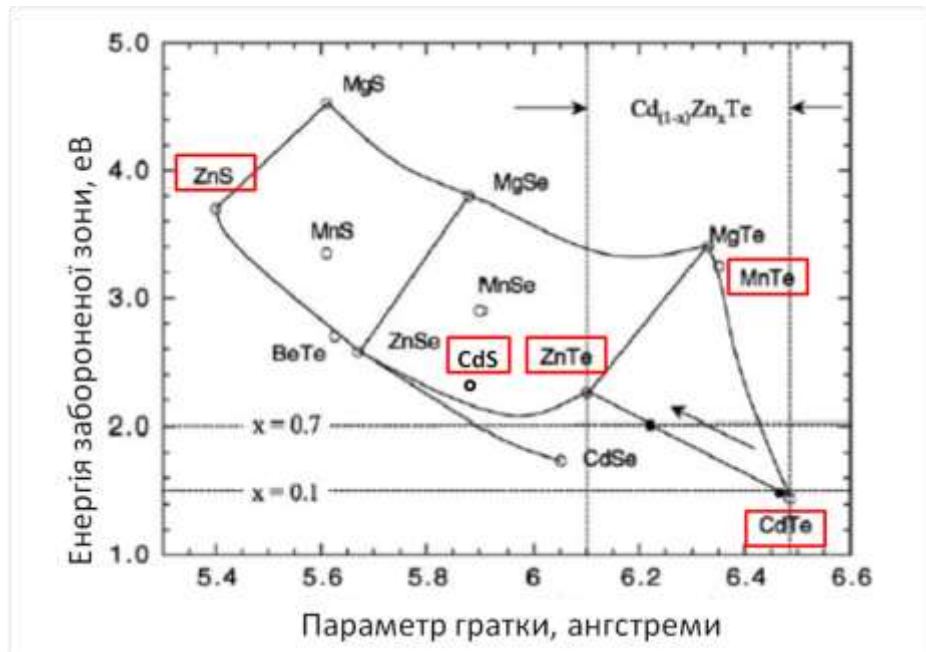


Рисунок 1.2 – Залежність ширини ЗЗ деяких напівпровідникових матеріалів від їх періоду ґратки. Пунктиром показані значення параметра ґратки CZT та відповідні енергії E_g при $x=0,1$ та $x=0,7$

Водночас подальше збільшення концентрації цинку у матеріалі до значень $x=0,7$ приводить до наближення значень параметру кристалічної ґратки розчину та ширини його ЗЗ до таких що відповідають чистому ZnTe (рис. 1.3). У свою чергу зміна ширини ЗЗ приводить до зміни основних оптичних та електрофізичних параметрів матеріалу.

Структурні властивості потрійних розчинів CZT, CMT подібні до властивостей базових подвійних сполук A_2B_6 . Тобто, як правило, кристали та плівки мають кубічну структуру з текстурою [109]. На дифрактограмах крім відбиття від кристалографічної площини (111) також можуть фіксуватися відбивання від площин (220), (200), (220), (311) та (222) [1]. Присутність

невеликій кількості гексагональної фази може спостерігатись у плівках поганої кристалічної якості, отриманих в нерівноважних технологічних умовах.

Введення атомів домішки (цинку або марганцю) у CdTe викликає загальну деформацію кристалічної ґратки та зменшення її сталої. У загальному випадку залежність сталої ґратки від концентрації цинку лінійна (рис. 1.3)

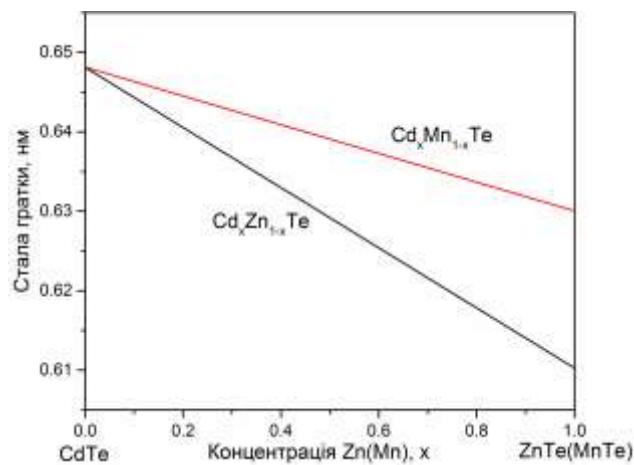


Рисунок 1.3 – Залежність сталої ґратки твердих розчинів CZT та CMT

При цьому ця залежність підкоряється закону Вегарда (рівняння (1.1)) для твердих розчинів (для розчинів, що містять Mn до $x=0,7$)

$$a(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}) = a(\text{Zn}(\text{Mn})\text{Te}) + (1-x)[a(\text{CdTe}) - a(\text{Zn}(\text{Mn})\text{Te})] \quad (1.1)$$

На дифрактограмах зміна параметру ґратки матеріалу приводить до зсуву дифракційних ліній у бік більших значення кутів 2θ як показано на рисунку 1.4 (а) для твердого розчину CZT.

Присутність атомів домішки спричиняє виникнення мікронапружень та протяжних дефектів у кристалічній ґратці матеріала, що проявляється у збільшенні напівширини дифракційних піків. Залежність півширини дифракційних піків від концентрації домішки звичайно має вигляд параболи з

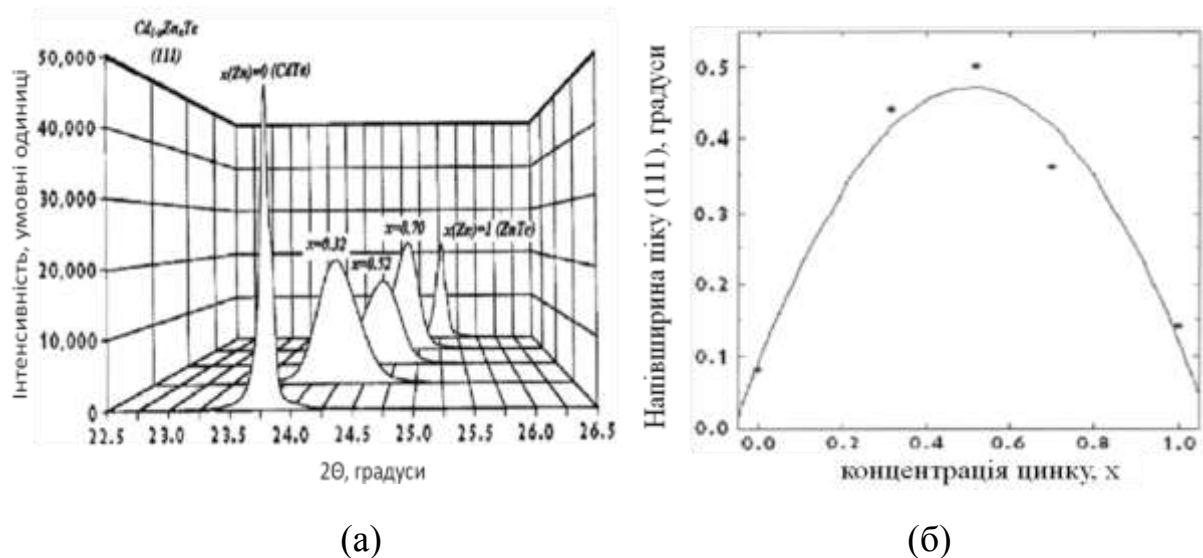


Рисунок 1.4 – Вплив концентрації цинку на структурні властивості твердого розчину CZT: положення та форма дифракційного піку, що відповідає відбиванню від кристалографічної площини (111) (а); залежність напівширини дифракційного піку (111) від концентрації цинку (б)

максимумом при $x=0,5$, коли ґратка твердого розчину найбільш розупорядкована (рис. 1.4 (б)) [1, 2].

Добре відомо, що телурид кадмію при нормальному тиску має кубічну гранецентровану структуру типу цинкової обманки, в той час як MnTe при температурі нижче 1216 К [3] характеризується гексагональною структурою типу NiAs [4]. Між собою CdTe і MnTe утворюють обмежений ряд твердих розчинів, оскільки вони мають різну кристалічну структуру. Протяжність області твердих розчинів на основі MnTe не перевищує 2 мол. % при 1073 К [5]. Насичений розчин MnTe в CdTe за результатами різних робіт складає від 72,5 мол. % [6] до 77 мол. % [7], і цей склад практично не залежить від температури (рис. 1.5).

Комплексне вивчення кристалів СМТ з вмістом Mn $x=0,05, 0,10, 0,15$ і $0,20$ було проведено у [8]. Типові рентгенограми від сполук наведені на рис.1.6. Авторами встановлено, що кристали мали кубічну структуру, їми розрахований період ґратки матеріалу та положення атомів Cd, Mn та Te у ґратці. Значення періоду a в залежності від вмісту марганцю отримані у [8]

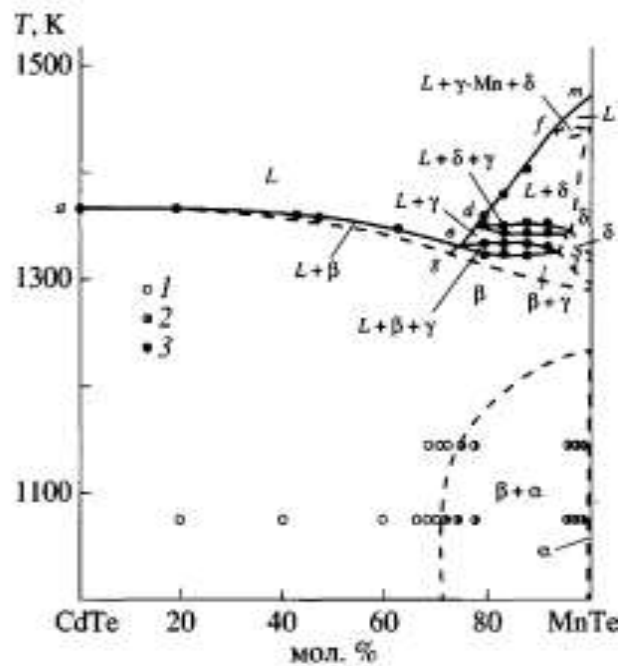


Рисунок 1.5 – T - x - фазова діаграма системи CdTe-MnTe: однофазна (1) і двофазна (2) області, дані кривих нагрівання відпалених зразків (3) (ag і лінії ліквідуса ab, bd, df, fm побудовані за результатами [6])

наведені у таблиці 1.1. Видно, що стала ґратки розчину зменшується при збільшенні вмісту марганцю, що пов'язане із тим, що іонні радіуси іонів марганцю $R(\text{Mn}^{2+}) - 0,092$ нм є на 0,03 нм меншими ніж радіуси кадмію $R(\text{Cd}^{2+}) - 0,095$ нм що заміщується [9].

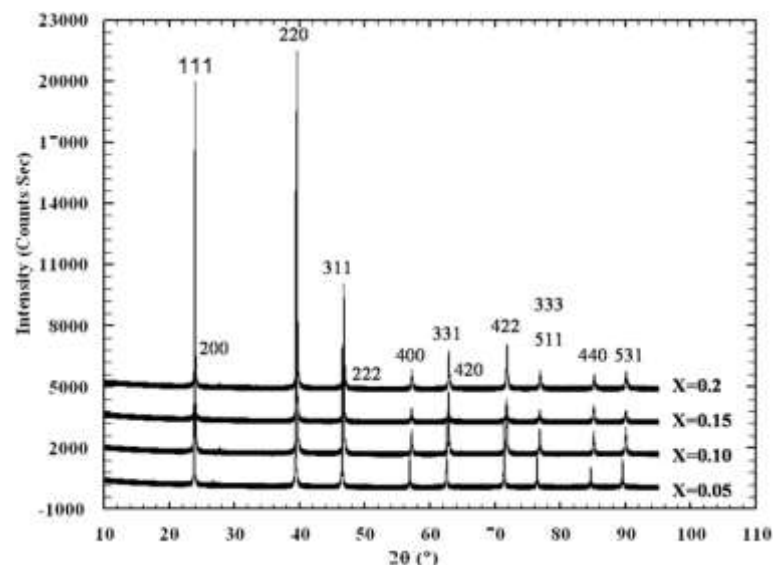


Рисунок 1.6 — Дифрактограми від сполук СМТ з різною концентрацією марганцю $x=0,05, 0,1, 0,15$ и $0,2$ [9]

Таблиця 1.1 — Параметри ґратки сполуки СМТ [9]

Вміст Mn	$x=0,05$	$x=0,10$	$x=0,15$	$x=0,20$
a , нм	0,647300(4)	0,645183(0)	0,644618(5)	0,644589(6)
V , нм ³	0,217217	0,268565	0,267859	0,267823
E_g (елект.), еВ	1,54	1,60	1,67	1,77
E_g (опт.), еВ	1,547	1,591	1,680	1,746

Оптичні властивості потрійних твердих розчинів головним чином визначаються шириною ЗЗ, яка теж залежить від концентрації домішки. У випадку розчинів CZT та СМТ експериментально та теоретично було встановлено, що така залежність досить добре описується лінійними функціями:

$$(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}, T=300 \text{ K}): E_g(\text{eV}) = 1,51+0,606 \cdot x \quad [10], \quad (1.2)$$

$$(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}, T=300 \text{ K}): E_g(\text{eV}) = 1,51+1,316 \cdot x \quad [11]. \quad (1.3)$$

Як видно з рис. 1.7 ширина ЗЗ СМТ може змінюватись у ширших межах ніж CZT.

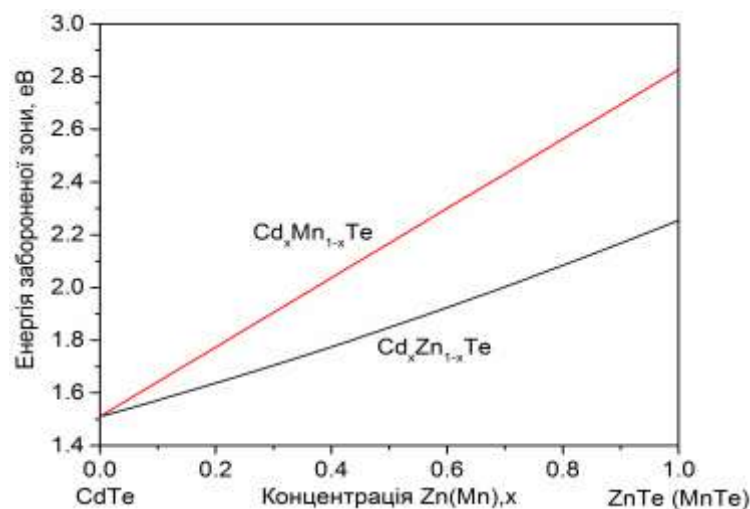


Рисунок 1.7 – Вплив концентрації цинку (марганцю) на ширину ЗЗ CZT, СМТ (залежності побудовані згідно співвідношень (2) та (3))

Авторами [9] досліджені спектри відбиття від кристалів СМТ та за ними визначена оптична ширина ЗЗ матеріалу з різним вмістом марганцю (табл.1.1). Встановлено, що при кімнатних температурах цю залежність можна представити у вигляді $E_g=1,462+1,504x$. Отримані авторами значення E_g твердого розчину добре корелюють з даними отриманими електричними методами та наведеними Косяченко [12].

Оптичні властивості потрійних твердих розчинів та структура їх домішкових центрів може бути детально досліджена за допомогою аналізу спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ).

Типовий спектр ФЛ CZT (рис. 1.8) умовно можна поділити на декілька ділянок: (i) крайова або ексітонна люмінесценція, яка включає піки пов'язані з наявністю вільних (X) та зв'язаних на акцепторних (A^0X) або донорних (D^0X) домішках екситонів; (ii) донорно–акцепторні переходи (DAP), що можуть супроводжуватись фононними повтореннями першого LO та другого (третього) 2LO порядку; (iii) випромінювання зумовлене так званим А–центром який являє собою комплекс акцепторної вакансії кадмію (V_{Cd}) з донором; (I_v)– випромінювання пов'язане з переходом носіїв валентна зона – вакансія телуру (V_{Te}) донорного типу [13]. За положенням ексітонних ліній зазвичай з високою точністю визначають ширину ЗЗ матеріалу.

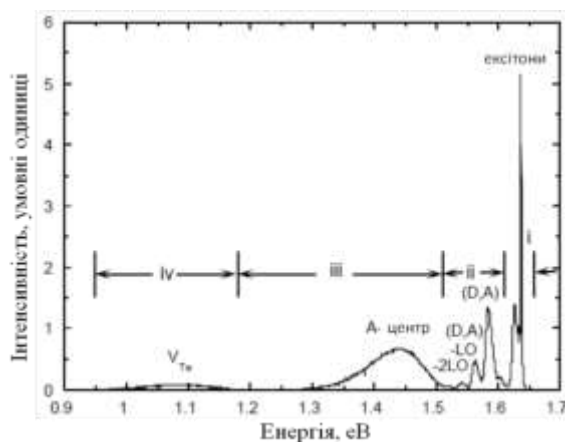


Рисунок 1.8 – Типовий спектр ФЛ кристалу CZT $x=0,1$ [14]

Необхідно відзначити, що присутність на досліджених спектрах екситонної ФЛ являється ознакою високої кристалічної якості матеріалу. Навпаки у випадку коли матеріал характеризується високою концентрацією протяжних дефектів та (або) значним рівнем мікронапружень на спектрах люмінесценції фіксуються широкі енергетичні зони випромінювання.

Деякі з областей дефектного випромінювання (D) можуть бути ідентифіковані як ФЛ пов'язана з рекомбінацією носіїв заряду на протяжних дефектах – дислокаціях (так звані Y-лінії) [15].

Загально відомо, що зв'язані екситони (A^0X) утворюються не тільки за рахунок власних точкових дефектів (ТД), таких як вакансія кадмію (V_{Cd}) акцепторного типу, а також за рахунок залишкових домішок металів (Cu, Au, Li, Na), які утворюють у CdTe та ZnTe мілкі акцепторні центри [14, 16]. Присутність залишкових домішок металів пов'язана з складністю очищення вихідних матеріалів Cd, Te, Zn, Mn.

Таким чином, з спектрів ФЛ можна визначати ширину ЗЗ потрійних твердих розчинів CZT, CMT та відповідно концентрацію домішок згідно співвідношень (1.2)–(1.3) (такий підхід вважається одним з найбільш точним). Також люмінісцентний аналіз дозволяє дослідити домішкові стани у напівпровідниках та оцінити кристалічну якість матеріалу. Така універсальність робить цей метод ключовим при дослідженні кристалів та плівок CZT, CMT [17].

Особливості утворення потрійних сполук CZT, CMT достатньо детально досліджені завдяки вивченню структури оптичних фононів методом раманівської спектроскопії [17].

На раманівських спектрах від CZT (рис. 1.9), як правило, спостерігаються моди від повздовжніх (LO) та поперечних (TO) фононних коливань. При цьому при введенні домішки відбувається розщеплення цих мод на такі, що відповідають коливанням у системі атомів Cd–Te (LO_1 , TO_1) та Zn–Te (LO_2 , TO_2). Зміна властивостей фононних коливань у матеріалі при варіюванні значення x чітко прослідковується за величиною зсуву основних

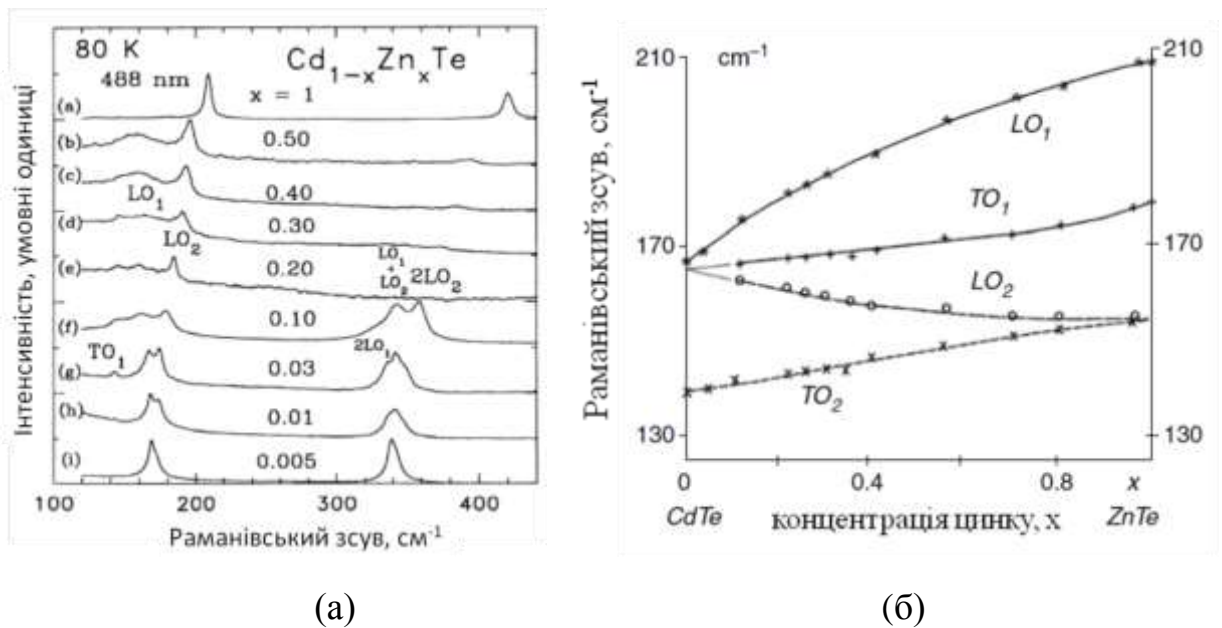


Рисунок 1.9 – Вплив концентрації цинку на спектр фононних коливань CZT: (а) раманівські спектри виміряні від плівок з різним значенням x [18]; залежність положення основних мод коливань CdTe (LO_1 , TO_1) та ZnTe (LO_2 , TO_2) від концентрації цинку (б) [17, 18]

мод коливань відносно їх положення у чистих сполуках. Таким чином, за дисперсійними кривими, згідно положення мод коливань LO_1 , TO_1 , LO_2 та TO_2 можна оцінити, наприклад, концентрацію цинку у CZT.

Необхідно відзначити, що для кристалів CZT, є характерним утворення включень телуру, що супроводжується різким зниженням якості матеріалу [17]. Такі включення також можуть бути ідентифіковані за допомогою раманівської спектроскопії [19].

1.2 Основні методи отримання та властивості плівок CZT, CMT

На даний момент для отримання плівок CZT, CMT найбільш широко використовуються наступні методи: металоорганічна епітаксія з газової фази [20], металоорганічне хімічне осадження з газової фази [1], імпульсне лазерне випаровування [21], термічне випаровування [22-25], магнетронне розпилення [26], молекулярно-променева епітаксія [27], метод гарячої стінки

[28]. Серед цих методів випаровування у квазізамкненому об'ємі (КЗО) може вважатись перспективною дешевою технологією осадження плівок [29]. Як правило, отримання плівок CZT, CMT у КЗО здійснюється за рахунок випаровування шихти визначеного хімічного складу [30-32] або послідовного нанесення шарів окремих елементів сполуки з наступним відпалом багатошарової структури [33, 34]. Використання співвипаровування CdTe та Zn(Mn)Te з різних джерел може бути ще більш перспективним, оскільки у цьому випадку можна очікувати точного регулювання концентрації домішки у матеріалі. Однак плівки твердих розчинів, з вмістом марганцю CMT, у наш час дослідженні недостатньо, що обумовлено складністю отримання тонких шарів матеріалу у вакуумі внаслідок великої різниці тисків компонентів [35].

Характерною особливістю плівок твердих розчинів CZT, CMT є їх більш дефектна структура порівняно з масивними матеріалами. Тобто у більшості випадків плівки містять велику кількість протяжних дефектів (дислокації, пори, межі зерен, включення). Особливо це стосується полікристалічних плівок вирощених на неорієнтованих підкладках. У свою чергу це впливає на структурні, оптичні та електричні властивості напівпровідників. Дефектна структура плівок дуже чутлива до технології отримання матеріалу та може бути оптимізована шляхом визначення оптимальних умов вирощування [29].

Детальне вивчення структурних та оптичних властивостей шарів CZT, CMT було проведено у роботах [1, 17, 36, 37]. Там було показано, що на властивості плівок впливає як метод та фізико-технологічні умови нанесення, зміна хімічного складу так і дефектна структура матеріалу.

Плівки CMT з прогнозованою концентрацією марганцю ($x=0,05, 0,36$ та $0,430$) на сапфірових підкладках та пластинах кремнію з орієнтацією (100) були отримані у [38] методом лазерного випаровування у високому ($P=10^{-5}$ Па) вакуумі. Температу підкладки при нанесенні плівок складала $T_e = 523$ К. Було встановлено що шари з $x=0,05$ марганцю мали хорошу якість. У плівках з більшою концентрацією домішки виявлялися мікронні та субмікронні виділення металів.

Визначення реального вмісту компонентів сполуки в плівках у [38] проводилося методом RBS. Однак внаслідок перекриття піків у спектрах від кадмію та телуру це авторам зробити не вдалося. В зв'язку з цим, визначення концентрації марганцю у шарах було проведено оптичним методом за шириною забороненої зони матеріалу. При цьому була використана залежність E_g від x виду $E_g=1,528+1,316x$. В результаті було встановлено, що отримані плівки СМТ були дещо збіднені кадмієм порівняно зі складом шихти.

Рентгендифрактометричні дослідження показали, що плівки отримані навіть на монокристалічних підкладках були полікристалічними і містили кубічні фази CdTe та MnTe₂. ФЛ дослідження, проведені при 50 К, дозволили виявити у спектрах від шарів з великим вмістом марганцю ($x=0,36, 0,43$) інтенсивні піки з енергією випромінювання $E=2,02$ еВ (рис.1.10). Такі піки є характерними для зразків зі вмістом марганцю $x>0,30$ і асоціюються з переходами ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)Mn^{2+}$.

Плівки СМТ на підкладці NaCl з орієнтацією (001) нагрітій до $T_s=723$ К отримані у [39]. Для нанесення конденсатів був використаний метод гарячої стінки. При цьому температура випарників CdTe і Mn становила $T_s=773-923$ К та $1123-1323$ К відповідно. Додатковий випаровувач телуру мав температуру $573-673$ К. Структура отриманих зразків вивчалася з використанням дифрактометричного методу та методу трансмісійної електронної мікроскопії. Авторами була розрахована енергія активації процесу росту плівок, яка виявилася рівною $E=1,09$ еВ та $2,39$ еВ при температурах підкладки $T_s=773$ К та $T_s=653$ К відповідно. Ця енергія виявилася близькою до енергії дисоціації молекул Te₂. Авторами також було встановлено, що плівки нанесені при $T_s=773$ К та $T_{eCdTe}=773-863$ К містили малу концентрацію марганцю ($x=0,012-0,002$), яка зменшувалася при зростанні T_{eCdTe} . Електронографічним методом було встановлено, що шари СМТ отримані при $T_s>423$ К мали кубічну структуру типу сфалерит. Розмір зерен у таких плівках складав $0,1$ мкм зростаючи до 1 мкм при $T_s=623$ К.

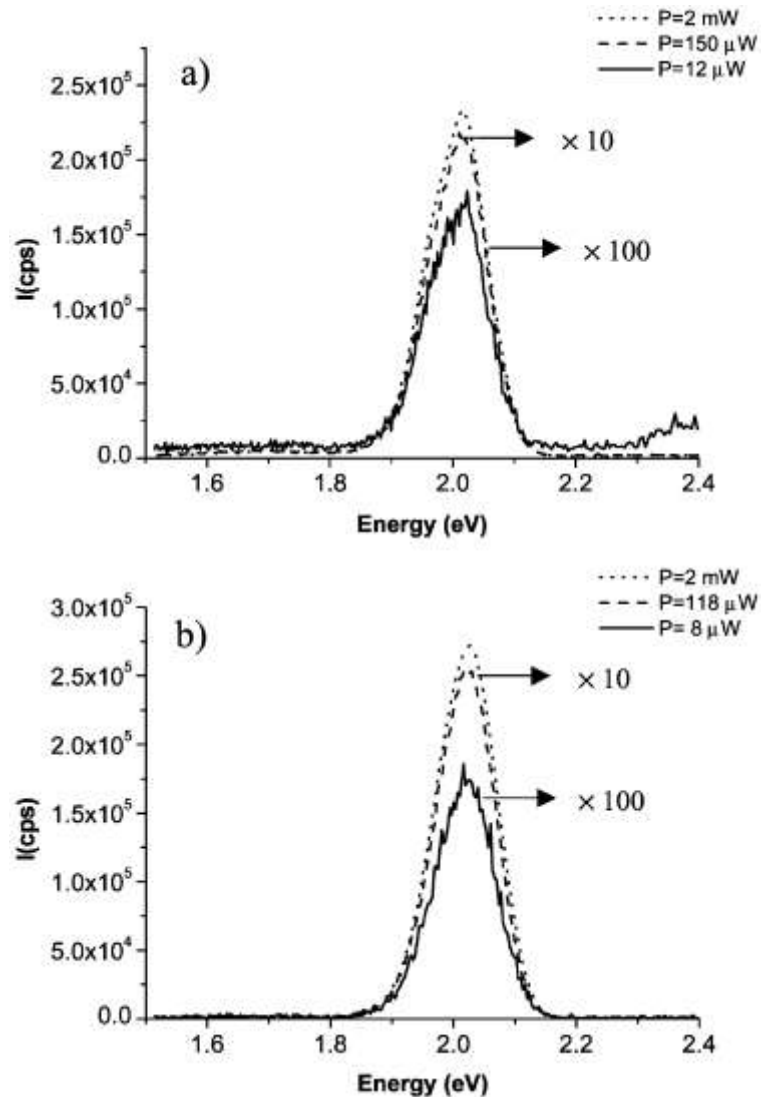


Рисунок 1.10 — Спектри ФЛ зняті при $T=50 \text{ K}$ і різній енергії збудження Ar-іонного лазера від плівок, отриманих з шихти складу $\text{Cd}_{0.64}\text{Mn}_{0.36}\text{Te}$ (a) і $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ (б)

Плівки отримані при високих температурах підкладки були текстурованими з орієнтацією (001) паралельною підкладці.

Епітаксіальні плівки СМТ товщиною 0,1-8,0 мкм на слюді (мусковіт) були отримані у [40] методами дискретного (вибухового) та термічного випаровування монокристалічного матеріалу складу $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. При нанесенні конденсатів першим методом температура підкладки складала $T_s=680 \text{ K}$, випарника 1700-1750 K. При нанесенні шарів другим методом температура підкладки змінювалася в інтервалі 860-930 K, температура

випарника складала $T_e=1020-1050$ К. Авторами досліджені спектри відбиття та пропускання плівок при 78 та 293 К. За цими спектрами розраховані залежності коефіцієнта поглинання матеріала плівок від довжини падаючого випромінювання та визначена ширина Zn напівпровідника. Розрахунок E_g проводився шляхом диференціювання залежностей $\alpha(\lambda)$. Встановлено, що ширина Zn матеріалу плівок, отриманих вибуховим випаровуванням, дорівнює $E_g=2,15$ еВ при 78 К. За залежністю E_g від x ($E_g=1,54+1,35x$) авторами визначено вміст марганцю у таких шарах. Він складав $x=0,45$. Ширина Zn плівок отриманих методом термічного випаровування змінювалася в інтервалі 1,450-1,475 еВ. При цьому при зміні T_s від 880 К до 893 К вона спочатку зменшувалася від $E_g=1,45$ до 1,44 еВ, а вище цієї температури починала збільшуватися.

Нанокристалічні плівки СМТ з розміром зерна $D\sim 10$ нм на скляних підкладках були отримані двома різними методами у [41]. При цьому автори спочатку наносили шари CdTe та MnTe різної товщини методом радіочастотного магнетронного розпилення, а потім їх відпалювали при $T=623$ К. При отриманні шарів сполук методом термічного випаровування спочатку наносилися плівки Cd, Mn, Te різної товщини, а після цього вони відпалювалися. Вміст марганцю у плівках визначався оптичним методом за шириною Zn матеріалу. При цьому використовувався вираз $E_g=1,53+1,26x$. Авторам вдалося отримати матеріал з $E_g=1,75-2,07$ еВ, що відповідає вмісту марганцю $x=0,17-0,43$. У спектрах люмінесценції від плівок спостерігався інтенсивний пік випромінювання при $E=1,82$ еВ. Електричні властивості плівок були досліджені при освітленні галогенною лампою з інтенсивністю 100 мВт/см². Вивчалися залежності зміни опору плівок від часу освітлення. Автори також отримали залежності $\ln\sigma - 1/T$. В результаті була встановлена енергія активації провідності зразків $\Delta E= 0,474-0,636$ еВ. Методом Холла була визначена концентрація носіїв у плівках $n=1,66\cdot 10^{15}-1,48\cdot 10^{16}$ см⁻³ та їх рухливість $\mu=13,66-66,23$ м²/В·с.

1.3 Застосування плівок CZT, CMT у детекторах іонізуючого випромінювання та у сонячних перетворювачах

Для створення високоефективних детекторів жорсткого випромінювання з високою спектральною роздільною здатністю та швидкістю реєстрування необхідно використовувати матеріали з оптимальними параметрами. До таких параметрів відноситься високе значення атомного номеру, необхідне для ефективної взаємодії атомів з радіацією. В той же час достатньо високе значення ширини ЗЗ та добуток параметрів рухливість–час життя ($\mu\tau$) необхідні для досягнення високого опору та малих темнових струмів детектору, відповідно. Крім того, для високої чутливості та ефективності детекторів потрібно використовувати базові шари які мають великий об'єм, що забезпечує умови для поглинання максимальної кількості падаючих фотонів.

Необхідність однорідності та низької густини структурних дефектів в детектуючому матеріалі викликана потребою в ефективному зарядоперенесенні сгенерованих носіїв заряду, малих темнових струмах, а також відсутності додаткових провідних кіл між контактами детектора, які можуть спричинити коротке замикання.

З урахуванням всіх вищезазначених вимог лише деякі напівпровідникові матеріали підходять для використання в якості детекторних, наприклад Si, Ge, GaAs, HgI₂, TlBr, CdTe та CZT, CMT. Їхні основні властивості наведені у Табл. 1.2 Взагалі, перевагою використання напівпровідникових сполук є можливість варіювати їх фізичні властивості у широкому діапазоні, що дозволяє робити матеріали придатними для використання в якості детекторів. Окрім того, зростаючий інтерес до детекторів радіації, що можуть працювати при кімнатній температурі дав розвиток технологіям з використанням напівпровідникових сполук з більш широкою ЗЗ порівняно з Si та Ge [42].

Останнім часом були розроблені спектрометри рентгенівського та гамма–випромінювання, які можуть реєструвати радіаційне випромінювання

Таблиця 1.2 – Властивості напівпровідникових матеріалів, що використовують для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання [43]

	Si	Ge	GaAs	HgI ₂	TlBr	CdTe	Cd _{0.9} Zn _{0.1} Te
Кристалічна структура	Кубічна	Кубічна	Кубічна (цинкова обманка)	Кубічна (CsCl)	Кубічна (цинкова обманка)	Кубічна (цинкова обманка)	Кубічна (цинкова обманка)
Атомний номер	14	32	31 (Ga) 33 (As)	80 (Hg) 53 (I ₂)	81 (Tl) 35 (Br)	48 (Cd) 52 (Te)	48 (Cd) 30 (Zn) 52 (Te)
Густина, г/см ²	2,33	5,33	5,32	6,4	5,78	6,20	5,78
Ширина ЗЗ, еВ	1,12	0,67	1,43	2,13	2,68	1,44	1,57
Енергія утворення електронно-діркових пар, еВ	3,62	2,96	4,2	4,2	6,5	4,43	4,6
Питомий опір, Ом см	10 ⁴	50	10 ⁷	10 ¹³	10 ¹²	10 ⁹	10 ¹⁰
μ _{eTe} , (см ² /В)	>1	>1	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻³ –10 ⁻²
μ _{hTh} , (см ² /В)	~1	~1	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵

з високою роздільною здатністю в широкому діапазоні енергій. Така продуктивність була досягнута як завдяки покращенню властивостей матеріалів, так і розробці спеціальних конфігурацій поглинаючих шарів [44].

Серед усіх перелічених детекторних матеріалів, CdTe та CZT, СМТ мають ряд переваг над іншими. А саме, ці матеріали поєднують достатньо високий питомий опір та одне із найбільших значень добутку μτ (рис.1.11). Завдяки цьому CdTe та CZT, СМТ є матеріалами, що потребують найменшої товщини (0,5 мм) при прикладеній напрузі 100 В, для поглинання 90%

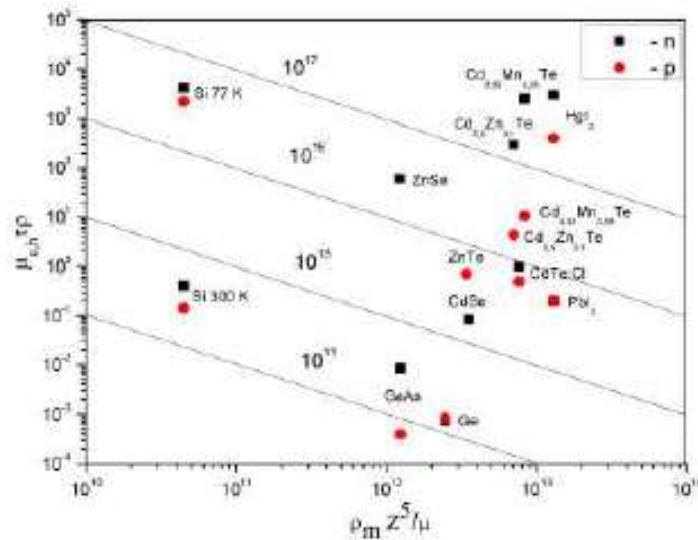


Рисунок 1.11 – Характеризація напівпровідникових матеріалів з точки зору ефективності детектування жорсткого випромінювання

радіації при дії радіаційного випромінювання з енергією 60 кеВ. Такі показники є дуже близьким до ідеального детекторного матеріалу [45].

У свою чергу основною перевагою твердих розчинів CZT, СМТ над CdTe являється можливість отримання матеріалу з більшою шириною ЗЗ та відповідно більшим питомим опором та струмом утікання.

У загальному випадку стандартний детектор іонізуючого випромінювання на основі CdTe складається з базового шару виготовленого з власного напівпровідника, де відбувається поглинання падаючих фотонів та генерація електронно–діркових пар, а також електричних контактів (рис. 1.12 (а)). Знімання електричного сигналу здійснюється з омичного контакту (Pt) тоді як інший контакт являється блокуючим (In), що дозволяє зменшити темнові струми приладу. Ще більш зменшити вплив темнових струмів на вихідний сигнал детектора, можна за рахунок створення $p-i-n$ переходу.

Спроби зниження вартості детекторів та необхідність виготовляти пристрої великої площі, насамперед для галузі медичної діагностики, привели до поглибленого вивчення можливості використання як детектуючого матеріалу товстих полікристалічних плівок (товщина більше

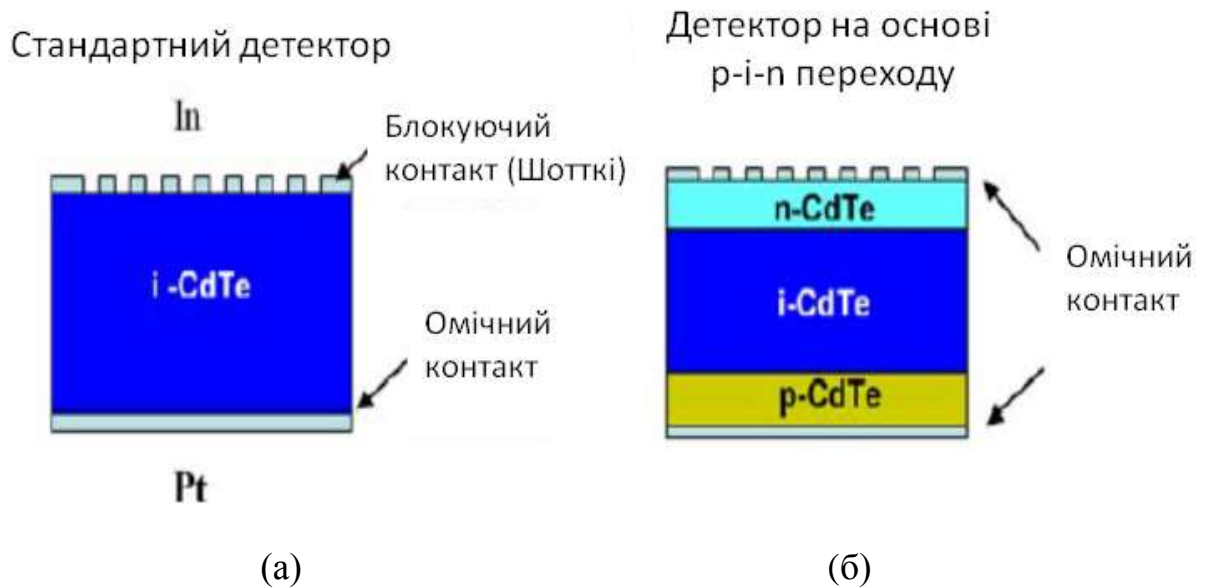


Рисунок 1.12 – Конструкції детекторів іонізуючого випромінювання на основі CdTe : стандартна конструкція (а); конструкція на основі $p\text{-}i\text{-}n$ переходу (б)

30 мкм) замість кристалів [46]. Дійсно, як було зазначено вище, на даний момент існує достатньо велика кількість методів, що дозволяють виготовляти плівки сполук CdTe , CZT , СМТ значної площі. При цьому, при використанні більшості цих методів, вартість плівкових зразків буде значно меншою ніж об'ємних кристалічних.

Теоретичні розрахунки показують [47], що для ефективного детектування радіаційного випромінювання з енергіями близько 10 KeV при кімнатних температурах потрібно використовувати твердий розчин CZT зі значними концентраціями цинку ($x=0,8$) (Рис. 1.13), при цьому концентрація марганцю в розчині СМТ може бути удвічі меншою.

Одержання якісного детектуючого матеріалу з високою концентрацією та рівномірним розподілом цинку чи магнію це складна технологічна задача, яку набагато легше розв'язати у випадку вирощування товстих плівок твердого розчину ніж об'ємних кристалів.

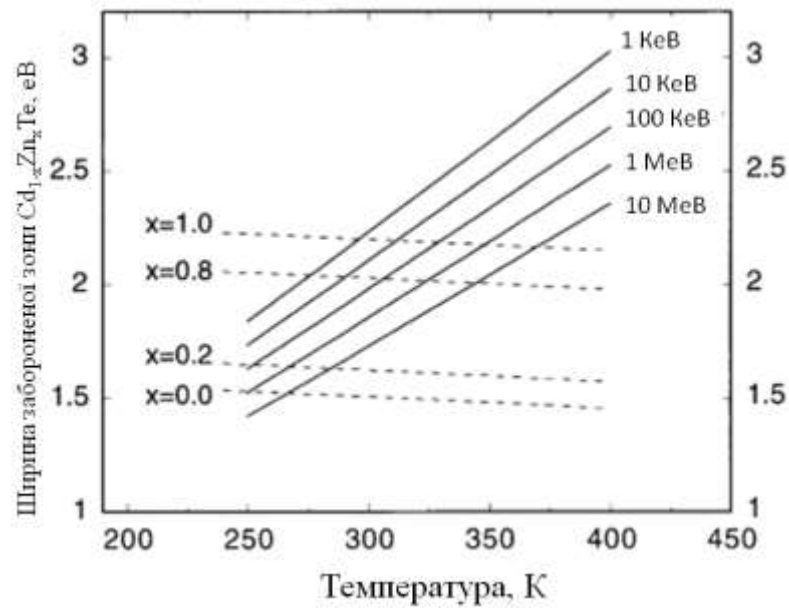


Рисунок 1.13 – Оптимальна ширина ЗЗ у залежності від температури та енергії фотонів для CZT з різним вмістом цинку [47]

Використання товстих плівок CdTe як детекторного матеріалу розпочалося зовсім недавно науковцями Японії та Кореї [48-54]. З цією метою в наш час в основному застосовують монокристалічні плівки отримані на орієнтуючих підкладках [48-49], оскільки границі зерен полікристалічних шарів є ефективними рекомбінаційними та пастковими центрами, які суттєво впливають на електричні характеристики детекторів. Однак ряд авторів [50-51] як детекторний матеріал використали крупнозеренні полікристалічні шари. Так у роботі [50] на скляних та кварцевих підкладках методом сублімації у замкненому об'ємі при $T_s=713-823$ К були отримані плівки CdTe з товщиною 300 мкм та середнім розміром зерна 10 мкм. Ці плівки мали р-тип провідності та питомий опір $\rho \sim 10^{10}$ Ом·см, однак малий добуток $\mu\tau$. Дослідження детекторних властивостей матеріалу авторами не проводилося.

Перші детектори на основі товстих ($d=30-150$ мкм) плівок CdTe були створені авторами [55] у 2003 році. Базовим матеріалом виступали полікристалічні плівки р-CdTe зі стовпчастою структурою, одержані сублімацією у потоці водню на молібденових підкладках. Розмір зерна у плівках складав $D=30-150$ мкм. Вони мали питомий опір $\rho = 10^3-10^7$ Ом·см,

час життя нерівноважних носіїв заряду у шарах складав $\tau = (50-70) 10^{-6}$ с. Для створення детекторів у єдиному циклі формувалася структура $p\text{-CdTe-n-CdTe-n-CdO-Au(In)}$.

Детектори іонізуючого випромінювання на основі товстих плівок CZT були успішно розроблені у роботах [56-58]. Зазвичай такі перетворювачі складаються з поглинаючого шару, блокуючого контакту для зменшення темнових струмів приладу, вуглецевої підкладки та металічних контактів (Рис. 1.14). Враховуючи низький рівень вихідного сигналу детектор обов'язково необхідно підключати до підсилювача.

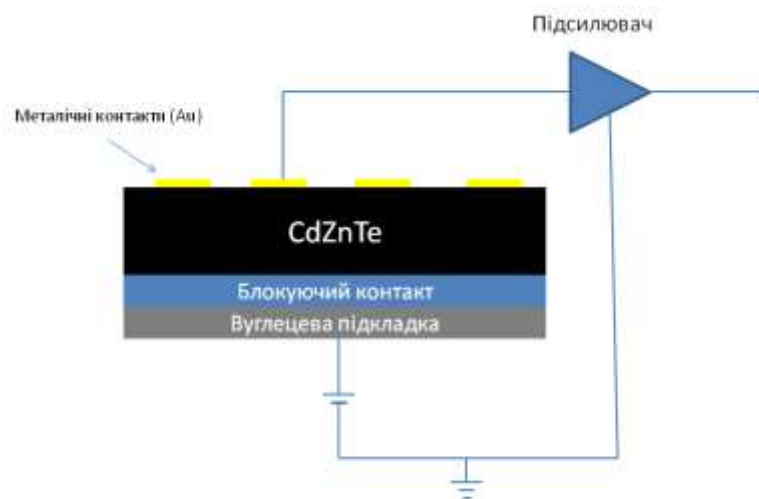


Рисунок 1.14 – Конструкція детектора жорсткого випромінювання на основі товстої плівки CZT

Найкращих результатів було досягнуто при використанні у якості поглинаючого шару товстих плівок CZT легованих за аналогією до монокристалів донорними домішками (Cl, Sn) [56]. Введення цих домішок дозволило компенсувати мілкі акцептори наявні у твердому розчині p -типу провідності. У свою чергу це привело не тільки до значного підвищення питомого опору, який за своїм значенням наблизився до величин притаманним власним напівпровідникам, але й до інверсії провідності матеріалу. У результаті роздільна здатність плівкових детекторів досягла рівня приладів створених на основі кристалів CZT (Рис. 1.15).

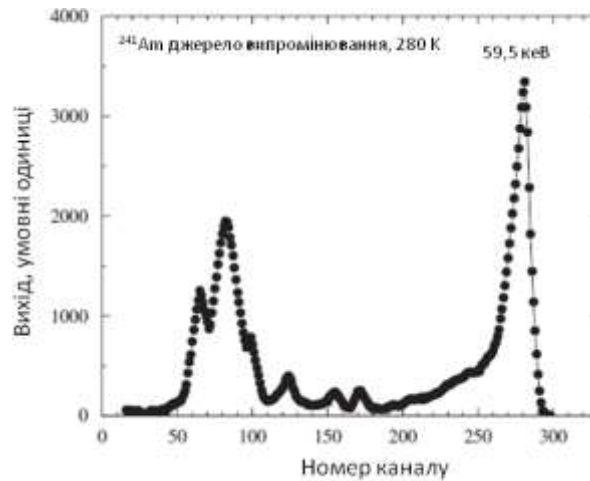


Рисунок 1.15 – Спектр гамма випромінювання ^{241}Am детектора на основі товстої плівки $\text{Cd}_{1-0.04}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}:\text{Cl}:\text{Sn}$ n-типу провідності [56]

Використання розчину СМТ в якості поглинаючого шару детекторів іонізуючого випромінювання має ряд суттєвих переваг порівняно з CZT. А саме, коефіцієнт сегрегації Mn у CdTe значно менший ніж Zn, що дозволяє отримувати більш рівномірний розподіл домішки. У випадку твердого розчину СМТ ширину ΔE матеріалу при введенні домішки змінюється удвічі швидше ніж у CZT (13 меВ при зміні x на 0,01) [59].

Також, як було показано вище (Рис.1.7), ширина ΔE СМТ може змінюватись у ширшому діапазоні порівняно з CZT. Детектори на основі об'ємного кристалічного СМТ були розроблені у роботах [59-61]. Необхідно відзначити, що можливість виготовлення детекторів з використанням товстих плівок СМТ майже не досліджена.

У галузі фотовольтаїки найбільш перспективним вважається використання плівок CZT, СМТ в якості поглинаючого шару верхнього елемента тандемних СЕ (Рис. 1.16) де нижнім елементом виступає прилад з поглинаючим шаром CuInGaS (CIGS) з шириною $\Delta E_g=1,0$ еВ [61, 62]. У цьому випадку особливої важливості набуває можливість регулювання ширини ΔE твердих розчинів завдяки зміні концентрації домішки. Оптимальною для роботи приладу є конфігурація коли ширина ΔE поглинаючого шару СЕ становить $\sim 1,7$ еВ. Для CZT таке значення відповідає складу з $x\sim 0,2$. У такому випадку всі фотони які мають енергію більшу ніж

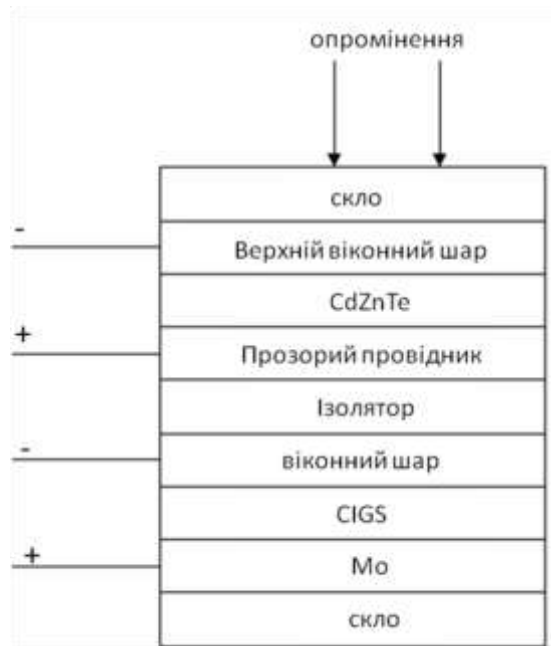


Рисунок 1.16 – Тандемний СЕ на базі шарів CZT та CIGS

1,7 еВ поглинаються у верхньому шарі ФЕП, а інші, з меншою енергією - у нижньому шарі СЕ (CIGS). Таким чином, спектр поглинання ФЕП значно розширюється. Теоретична ефективність тандемних СЕ на базі CZT та CIGS у наш час становить біля 40% [63, 64]. Плівки ZMT розглядаються як новий матеріал вікон СЕ, оскільки є широкозонними.

Інше застосування розчину CZT у якості поглинаючого шару СЕ полягає у створенні матеріалу у якого ширина ЗЗ плавно змінюється за товщиною зразка (так званих варізонних структур). У такому випадку слід очікувати утворення додаткової електрорушійної сили яка підвищує швидкість переносу заряду (рухливість), збільшує їх час життя та зменшує швидкість рекомбінації вільних носіїв заряду [34].

Також твердий розчин CZT застосовується як проміжний шар для погодження кристалічних ґраток поглинаючого шару CdTe і традиційного тильного контактного шару ZnTe для яких характерна досить велика невідповідність періодів кристалічних ґраток (5,8 %) [65].

1.4 Класифікація ЛС у напівпровідниках

Напівпровідникові матеріали та діелектрики будь-якої чистоти завжди містять неконтрольовані домішкові атоми, які створюють у ЗЗ матеріалу свої власні енергетичні рівні, які отримали назву домішкових. Ці рівні можуть розташовуватися як у дозволених так і в ЗЗ матеріалу на різній відстані від вершини валентної зони, або дна зони провідності. Рівні, розташовані досить глибоко ($E_t \geq kT$, де kT – теплова енергія) у ЗЗ матеріалу отримали назву локалізованих станів (ЛС). Своїм виникненням, крім домішкових атомів, вони можуть бути також зобов'язані таким недосконаlostям кристалічної структури напівпровідника, як власні ТД, дислокації, межі зерен, поверхня та ін. [66-72]. Для опису ЛС прийнято використовувати фізичні параметри, які одержали назву глибини залягання рівня у ЗЗ матеріалу (E_t), концентрації пасток (N_t), перетину захоплення носіїв заряду (електрону або дірки) дефектом (S_n), коефіцієнту прилипання носіїв (θ) та ін. [66-68, 73].

У залежності від кінетики захоплення основних носіїв заряду ЛС їх поділяють на рекомбінаційні центри та пастки [66, 71-72, 74-75]. Для того, щоб встановити критерій розмежування центрів рекомбінації і центрів прилипання носіїв за енергією залягання у ЗЗ напівпровідника вводиться поняття про демаркаційні рівні.

У подальшому будемо вважати що процеси генерації-рекомбінації носіїв відбуваються у матеріалі з електронним типом провідності.

Локалізований енергетичний рівень, розташований на відстані E_t нижче дна зони провідності, буде належати електронним пасткам, якщо для електрона, що знаходиться на цьому рівні, ймовірність термічного збудження в зону провідності буде більшою ймовірності рекомбінації з вільною діркою валентної зони:

$$n_t \nu S_n N_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) > n_t \nu S_p p_f, \quad (1.4)$$

де n_t – концентрація електронів захоплених пастками;

v – теплова швидкість носія;

S_n, S_p –перетини захоплення електрона (дірки) пастками;

N_C – ефективна густина станів у зоні провідності напівпровідника;

k – стала Больцмана;

T – температура;

p_f – концентрація дірок.

Відповідно положення електронного демаркаційного рівня E_{dn} визначається співвідношенням:

$$S_n N_C \exp\left(-\frac{E_{dn}}{kT}\right) = S_p p_f. \quad (1.5)$$

Таким чином, центр, що характеризується енергетичною глибиною E_{dn} , знаходиться на грані переходу з класу електронних пасток до класу рекомбінаційних центрів і навпаки. Виражаючи N_C у співвідношенні (1.5) через концентрацію вільних електронів n_f і енергію квазірівня Фермі E_{Fn} отримаємо зв'язок між електронним демаркаційним рівнем і електронним квазірівнем Фермі:

$$E_{dn} = E_{Fn} - kT \ln\left(\frac{n_f S_n}{p_f S_p}\right). \quad (1.6)$$

Аналогічно вводиться поняття про дірковий демаркаційний рівень:

$$S_p N_V \exp\left(-\frac{E_{dp}}{kT}\right) = S_n n_f. \quad (1.7)$$

Очевидно, що

$$E_{dp} = E_{Fp} - kT \ln\left(\frac{n S_n}{p S_p}\right) \quad (1.8)$$

Таким чином, для даного типу центрів з перетинами захоплення електронів і дірок S_n, S_p можна ввести два демаркаційні рівні (рис.1.17).

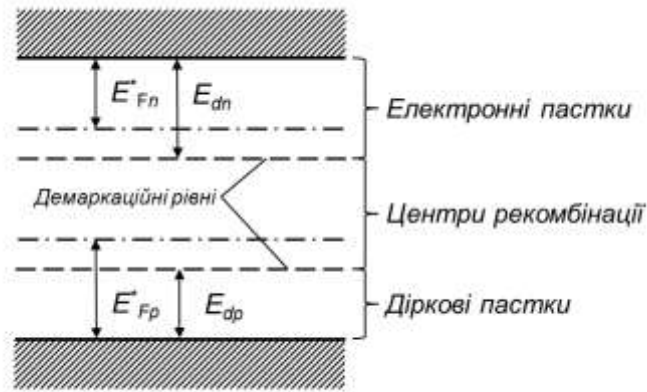


Рисунок 1.17 – Відносне розташування демаркаційних рівнів і квазірівнів Фермі

Демаркаційні рівні і квазірівні Фермі поділяють ЗЗ напівпровідника на п'ять областей, які мають наступні властивості. У найближчій до зони провідності області розташовуються енергетичні рівні електронних пасток, що знаходяться у термічній рівновазі з даною зоною. Очевидно, що ці рівні слабо заповнені електронами, тому вони отримали назву мілких пасток. У другій області розташовані енергетичні рівні, які поки що знаходяться у термічній рівновазі з зоною провідності, але значно більше заповнені електронами. Вони отримали назву глибоких пасток. У третій області розташовані рівні рекомбінаційних центрів, заповнення яких визначається кінетикою рекомбінації. Нижче знаходяться рівні суттєво заповнені дірками, але такі що поки що знаходяться у термічному обміні з валентною зоною і нарешті мілкі пастки для дірок.

Необхідно враховувати, що положення демаркаційних рівнів у ЗЗ напівпровідника визначається відношенням величин поперечних перетинів захоплення електронів S_n і дірок S_p , яке залежить від природи центра. Звідси ясно, що центрам різних типів будуть відповідати різні демаркаційні рівні. Характер ЛС в значній мірі визначається також концентрацією вільних носіїв того чи іншого типу в матеріалі. Так у випадку монополярної інжекції носіїв у напівпровідник, коли концентрація носіїв одного знаку набагато більша ніж

іншого, ряд дефектів, які у звичайних умовах є рекомбінаційними центрами, починають поводити себе як глибокі пастки [74-75].

З ЛС у ЗЗ напівпровідників пов'язані як бажані, так і небажані ефекти. Наприклад, присутність великої концентрації рекомбінаційних центрів призводить до суттєвого зменшення часу життя і дифузійної довжини пробігу неосновних носіїв заряду. Як глибокі пастки, ЛС можуть впливати на кінетику спаду фотопровідності, ефекти накопичення заряду та ін. [66-68, 72, 75]. У ряді випадків введення глибоких центрів контролювано надає напівпровідниковим матеріалам і, відповідно, електронним приладам на їх основі, необхідні властивості [76-77], наприклад, у випадку швидкодіючих приладів малий час життя носіїв заряду. Все це свідчить про важливість розуміння властивостей ЛС, необхідність контролю їх присутності у матеріалі у процесі одержання та обробки робочих шарів напівпровідникових приладів.

1.5 Дефекти у плівках сполук A_2B_6 та їх твердих розчинах

Важливим фактором який визначає структурнозалежні властивості сполук A_2B_6 та їх твердих розчинів є присутність дефектів структури різного типу, які у більшості випадків є зарядженими. Дефекти кристалічної структури звичайно поділяють на точкові, одно-, дво- та тривимірні [78]. До першого типу відносяться вакансії (V_A , V_B), міжвузлові атоми (A_i , B_i), антиструктурні дефекти (A_B , B_A) та домішкові атоми у вузлах (C_A , C_B) та міжвузлах (C_i) кристалічної ґратки. Проте, для широкозонних матеріалах (окрім CdTe) антиструктурні дефекти не типові, і виникають головним чином під дією іонізуючого випромінювання [79]. ТД у халькогенних сполуках можуть бути одно та двох зарядженими. Кожний заряджений власний дефект створює у ЗЗ напівпровідника ЛС з енергією ΔE_i , 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. В умовах мінімізації кількості протяжних дефектів, структурно залежні властивості халькогенідних сполук в основному визначаються їх власними ТД. Вплив пасток та рекомбінаційних центрів на електричні характеристики напівпровідникових матеріалів розглянуто у [79-82]. Слід відзначити, що не зважаючи на велику кількість досліджень ТД у халькогенідах цинку та кадмію єдиної думки відносно природи електрично-активних дефектів як для області високих тисків пари металу так і халькогену не існує до нашого часу [79, 82].

До другого типу дефектів кристалічної структури відносять гвинтові та краєві дислокації, які можуть знаходитися як у об'ємі кристалітів так і утворювати малокутові границі областей когерентного розсіювання (ОКР). Третій тип включає ДП, двійники, границі зерен та поверхню кристалів та плівок. Нарешті до четвертого типу відносять пори та включення сторонньої фази (преципітати). Всі ці дефекти структури здійснюють значний вплив на фізичні характеристики реальних кристалів та плівок сполук A_2B_6 створюючи у 33 матеріалу наряду з ТД велику кількість ЛС з різними енергіями залягання [78].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Одержання плівок твердих розчинів сполук методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі

Плівки твердих розчинів наносилися у вакуумній установці ВУП–5М (ВАТ “Selmi”, м. Суми) при тиску залишкових газів не більше, ніж $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Необхідність отримання шарів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро– і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у КЗО. Даний метод дозволяє наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Одночасно можливе отримання конденсатів, близьких за своїм складом до стехіометричних [29]. Окрім цього, в процесі конденсації в КЗО підтримується досить високий тиск пари компонентів сполук, який суттєво перевищує тиск залишкових газів в вакуумній камері, що сприяє значному зменшенню забруднення плівок атомами цих газів [83].

Схема пристрою, що використовувався для отримання плівок твердих розчинів, наведена на рис. 2.1.

Основним елементом пристрою є керамічний циліндр, який, власне, і виконує роль КЗО, саме в ньому відбувається випаровування та перенесення пари вихідного матеріалу (1, 2). В його нижній частині розташовані випарники (14), які виконані у вигляді вольфрамової або молібденової стрічки. Вибір матеріалу випарника обумовлений високими температурами випаровування шихти. Для забезпечення умов нанесення шарів, близьких до термодинамічної рівноваги, та для запобігання конденсації пари компонентів халькогеніду на стінки, керамічний циліндр огорнутий нагрівальними елементами (3, 4). Температура стінок підібрана таким чином, що конденсація матеріалу на них не відбувається. Для термоізоляції випарника застосовані теплові екрани (5–7). До верхньої частини випарного відсіку притискується тримач з підкладкою (11), всередині якого знаходиться нагрівальний елемент (12). Для забезпечення контролю за температурою

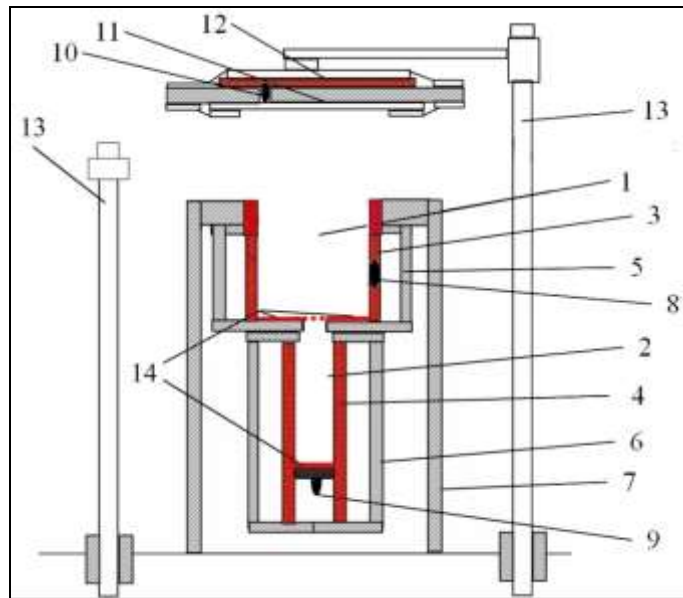


Рисунок 2.1 – Схема пристрою для синтезу плівок у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівачі стінок; 5–7 – теплові екрани; 8–10 – термопари; 11 – підкладка; 12 – нагрівник підкладки; 13 – штативи; 14 – нагрівальні елементи випарника

випарника та підкладки використовуються хромель–алюмелеві термопари (8–10), сигнал від яких надходить до універсальних мультиметрів типу АРРА, якими і фіксувалися вищезазначені температури. Для підтримання постійної температури підкладки під час нанесення плівок був використаний одноканальний ПД–регулятор «ОВЕН ТРМ–10».

При отриманні плівок CZT здійснювалося співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох незалежних джерел з різною температурою. З цією метою нами було розроблено і апробовано систему, схема якої наведена у роботі [84]. Температура випарника CdTe становила $T_{e(CdTe)} = 893$ К, температура випарника ZnTe – $T_{e(ZnTe)} = 993$ К, температура підкладки у всіх випадках дорівнювала $T_s = 673$ К. У випарник CdTe завантажувалася шихта телуриду кадмію вагою 60 мг, кількість шихти ZnTe змінювалася від зразка до зразка наступним чином – 0, 10, 20 та 30 мг.

Тонкі плівки СМТ були отримані шляхом випаровування шихти зі складом $Cd_{70}Mn_{30}Te$. Температура підкладки становила $T_s = 423$ К. Температура випарника змінювалася у діапазоні $T_e = (923 \div 1073)$ К.

Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалось у вакуумі. Нанесення плівок твердих розчинів кадмію та цинку проводилося на різні типи неорієнтованих підкладок (скло, скло з нанесеним шаром ІТО).

Час конденсації шарів звичайно становив $t = 5\text{--}30$ хв. Він визначався заслінкою (4). Після закінчення процесу конденсації вона встановлювалася між підкладкою та випарником, а всі нагрівачі вимикалися.

2.2 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту

Морфологія поверхні та поперечного перерізу плівок халькогенідних сполук досліджувалася методами скануючої електронної (РЕММА–102). Середній розмір зерен (D) в шарах розраховувався методом Джефріса [61] за формулою: $D = k_0 \sqrt{S_0 / M^{-2} n_z}$, де k_0 – коефіцієнт форми зерна; S_0 – площа ділянки на мікроснімку; M – збільшення; n_z – число зерен на обраній ділянці.

Механізм росту визначався методом фрактографії шляхом знімання поперечного перерізу плівки, за цією ж методикою знаходилася і товщина отриманих шарів. У випадку дослідження шарів з товщиною $d < (1\text{--}1,5)$ мкм для її визначення використовувався інтерференційний мікроскоп МП–4.

2.3 Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок

Дослідження елементного складу плівок халькогенідів проводилося з використанням сканувального електронного мікроскопа РЕММА–103–01 методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (EDAX). 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 [62]:

$$C_i (\% \text{ ат}) = \frac{C_i (\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i (\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.1)$$

де A_i – атомна вага i -го елемента;

C_i – атомні та масові концентрації i -го елемента.

Для оцінювання відхилення складу плівок від стехіометрії використовувалося відношення C_A/C_B .

Елементний аналіз плівок також здійснювався з використанням рентгенівського характеристичного випромінювання, індукованого протонним пучком [63]. Дослідження проводилися на електростатичному прискорювачі «Сокіл» з енергією пучка протонів до 2 МеВ [64].

Знімалися сумарні спектри від декількох областей поверхні зразків (PIXE), поточкове сканування яких потім проводилося з використанням мікропучка (μ -PIXE). Зазвичай сканувалася ділянка плівки розміром 200×200 мкм. При цьому поперечний розмір зонда становив 4×4 мкм², заряд $Q = 4 \times 10^{-10}$ Кл/піксель, растр 50×50 пікселів, крок сканування 4 мкм, енергія протонів $E_p = 1,5$ МеВ. Тут під пікселем розуміється стаціонарне положення зонда під час дискретного сканування.

Камера взаємодії пучка з мішенню була обладнана двохкоординатним гоніометром, що дозволяло переміщувати мішень з кроком 1 мкм по горизонталі та 5 мкм по вертикалі. Для спостереження за положенням та розміром пучка при юстуванні зондувальної системи і фокусуванні пучка використовувалася відеокамера з макрооб'єктивом. Це давало можливість направляти пучок протонів на вибрану область з високою точністю (~ 2 мкм). У результаті отримана карта розподілу елементів твердого розчину по площі зразків і визначено елементний склад конденсатів в кількох областях плівок.

2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження плівок були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ –

брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку плівок зі сфалеритною структурою – на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [65].

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харріса [83-85]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Поліосна густина визначалась за наступною формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.2)$$

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

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Далі будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) , тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховувався для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [84]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (2.3)$$

Як еталон неструктурованого зразка використовувалася відпалена шихта.

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази та a кубічної проводився по положенню K_{a1} складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.4)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

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

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.6)$$

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

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі–Джея у відповідності з методикою [84]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ та $a(c) - \cos^2 \theta$.

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

2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у плівках досліджених матеріалів за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [85]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [85].

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

У випадку плівок з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікрODEформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [86]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16t g^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)} \quad (2.8)$$

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

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

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

Згідно з [87], за величиною мікрODEформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках халькогенідів.

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

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.9)$$

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

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

$$\rho_\varepsilon = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2 \quad (2.10)$$

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

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.9), (2.10) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_ε .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [88]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0L} \quad (2.11)$$

Таким чином, співвідношення (2.9) – (2.11) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

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

2.6 Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок

Дослідження елементного складу плівок проводилося з використанням сканувального електронного мікроскопа PEMMA-103-01 методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (EDAX). Визначення концентрації матеріалу при цьому проводилися не менше ніж у п'яти точках на поверхні зразка з подальшим усередненням результатів.

Для оцінювання відхилення складу плівок від стехіометрії використовувалося відношення C_A/C_B .

Елементний аналіз плівок також здійснювався з використанням рентгенівського характеристичного випромінювання, індукованого протонним пучком [89]. Дослідження проводилися на електростатичному прискорювачі «Сокіл» з енергією пучка протонів до 2 МеВ (ІПФ НАН України, м. Суми) [90].



Рисунок 2.2 - Електростатичний прискорювач «Сокіл» з енергією пучка протонів до 2 МеВ

Зовнішній вигляд прискорювача наведено на рис. 2.2. Знімалися сумарні спектри від декількох областей поверхні зразків (PIXE), поточкове сканування яких потім проводилося з використанням мікропучка (μ -PIXE). Зазвичай сканувалася ділянка плівки розміром 200×200 мкм. При цьому поперечний розмір зонда становив 4×4 мкм², заряд $Q = 4 \times 10^{-10}$ Кл/піксель, растр 50×50 пікселів, крок сканування 4 мкм, енергія протонів $E_p = 1,5$ МеВ. Тут під пікселем розуміється стаціонарне положення зонда під час дискретного сканування.

Камера взаємодії пучка з мішенню була обладнана двохкоординатним гоніометром, що дозволяло переміщувати мішень з кроком 1 мкм по горизонталі та 5 мкм по вертикалі. Для спостереження за положенням та розміром пучка при юстуванні зондувальної системи і фокусуванні пучка використовувалася відеокамера з макрооб'єктивом. Це давало можливість направляти пучок протонів на вибрану область з високою точністю (~ 2 мкм). У результаті отримана карта розподілу легуючого елементів за площею зразків і визначено елементний склад конденсатів в кількох областях плівок. Обробка спектрів PIXE, проводилася з використанням програми GUPIX.

2.7 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок твердих розчинів халькогенідів проводилися на спектрофотометрі СФ–26. Була використана двопроменева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорої скляної підкладки. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась приставка ПЗО–2. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [91]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.12)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [92]

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

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.14)$$

Для визначення оптичної ширини $33 E_g$ матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [93]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.15)$$

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

$h\nu$ – енергія оптичних квантів.

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

2.8 Методики дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів твердих розчинів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 при кімнатній температурі (297 К). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 514,5$ нм, $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 785$ нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної отриманої плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію.

2.9 Методика дослідження спектрів ФЛ

Вимірювання спектрів ФЛ були виконані з використанням стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором з фокальною довжиною $\lambda = 1\text{-m}$. Збудження забезпечувалося твердотільним лазером з довжиною хвилі 457 нм (2,71 еВ) та накачкою з використанням СВ діоду. При вимірюваннях інтенсивність збудження зменшувалась до 9 Вт/см^2 з використанням нейтральних скляних фільтрів. Спектри люмінесценції були отримані за допомогою високоефективного фото помножувача з термоелектричним охолодженням, що працював і режимі підрахунку фотонів. Температура зразка могла варіюватися від кімнатної температури

(300 K) до температури 3,6 K з використання гелієвого кріостату замкненого циклу.

2.10 Методика електровимірювань

У роботі досліджувалися темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ), а також часові залежності фотовідклику під дією пульсуючого світлового випромінювання.

Вимірювання ВАХ проводилося в структурах типу «сендвич», в окремих випадках використовувалися планарні структури.

В якості нижнього струмознімального контакту використовувався прозорий струмопровідний оксид ІТО, яким були вкриті скляні підкладки. Верхніми струмознімальними контактами слугували плівкові електроди з Au, отримані методом вакуумного термічного випаровування з використанням змінних масок. Контакти наносилися безпосередньо після вирощування плівок CZT, після чого при температурі підкладки $T=423$ K проводився відпал з ціллю дифузії матеріалу контактів у верхній шар плівки та створення омічного контакту до напівпровідника.

Вимірювання світлових ВАХ проводилося під дією збуджуючого випромінювання білого світлодіода. Потужність випромінювання світлодіода складала $0,091$ Вт/см². Використання прозорого струмопровідного оксиду в якості нижнього електрода дозволило проводити освітлення сандвіч-структури знизу [94], збільшуючи активну площу.

Електровимірювання проводилися за стандартною методикою [95-94] з використанням комплексу апаратури, блок-схема якого представлена на рис. 2.3 а. Розглянемо більш докладно схему електровимірювань (рис. 2.3 а). Живлення електричної схеми здійснювалося від джерела стабілізованої напруги, що забезпечувало можливість точного та плавного регулювання напруги від $U_1=0,01$ до $U_2=200$ В. Сила струму, що протікав через зразок в інтервалі $I=(10^{-9} - 10^{-5})$ А вимірювалася цифровим приладом

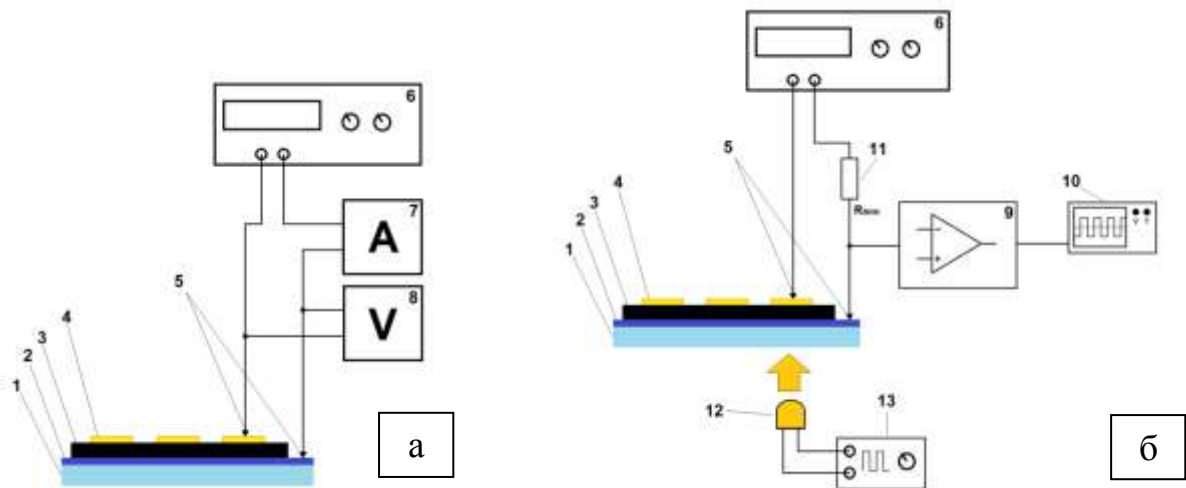


Рисунок 2.3 - Схема електровимірювання (а), що використовувалася при дослідженні ВАХ напівпровідникових плівок, та схема дослідження часових характеристик фотовідклику (б): 1 – підкладка зі скла; 2 – прозоре струмопровідне покриття (нижній контакт ІТО); 3 – плівка CZT; 4 – верхній струмознімальний контакт (Au); 5 – електроди; 6 – джерело стабілізованої напруги; 7 – амперметр; 8 – вольтметр; 9 – підсилювач сигналу; 10 – цифровий осцилограф; 11 – датчик напруги (резистор); 12 – світлодіод; 13 – генератор прямокутних імпульсів.

Tektronix DMM4020. Падіння напруги на зразку знаходилось за допомогою вольтамперметра UNI-T UT-170B.

Схема вимірювання часових характеристик фотовідклику, представлена на рис. 2.3 б. Дослідження проводилися з використанням пульсуючого світла білого світлодіода, на який подавалися прямокутні імпульси струму з частотою 3 Гц. До верхнього електрода детектора було прикладена опорна напруга 100 В, сигнал знімався з нижнього електрода. Підсилений в 50 разів сигнал реєструвався за допомогою цифрового осцилографа Siglent SDS2302. Час відклику підсилювача складав 2,5 нс, час відклику світлодіода – 0,20 мкс. Значення опорної напруги підбиралося експериментально з умови необхідності забезпечення найвищого відношення сигнал/шум вимірюваного сигналу.

2.11 Розрахунок ансамблю ТД у плівках

Розрахунок ансамблю ТД у монокристалах та плівках CdTe проводився з використанням квазіхімічного формалізму [96] у програмному середовищі Maple. Використана методика розрахунку 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 [97-101]. Концентрація заряджених дефектів розраховувалася за допомогою статистики Фермі-Дірака та рівняння електронейтральності [100].

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 [96, 103]. 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 закалюванні [100].

2.12 Методика моделювання оптичних та рекомбінаційних втрат у ФЕП на основі ГП $n\text{-CdS}(\text{ZnS}, \text{ZnSe})/p\text{-CdTe}$

Обов'язковим шаром будь якого СЕ на основі ГП є поглинальний шар з матеріалу, що має оптимальну для перетворення сонячної енергії ширину ЗЗ. В роботі як поглинальний шар ФЕП використані плівки CdTe. Відповідний матеріал відповідає всім вимогам, що висувуються до шарів, потрібних для створення СЕ другого покоління.

Однією з найважливіших характеристик енергії поглинача, необхідних для розрахунку оптичних і рекомбінаційних втрат та основних параметрів ФЕП з їх урахуванням, є його поглинальна здатність (A). Згідно з [102] можна говорити про поглинальну здатність потужності випромінювання (A_ϕ) та поглинальну здатність потоку фотонів (A_{hv}). Тому нами проведено розрахунок цих величин для сполуки CdTe.

При нормальному падінні світла СЕ поглинальна здатність потужності сонячного випромінювання матеріалу визначається законом Бугера-Ламберта [102]:

$$A_\phi(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \left[1 - e^{\frac{-(\alpha_i + \alpha_{i-1})d}{2}} \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \Delta\lambda_i}, \quad (2.16)$$

де Φ_i – спектральна густина потужності випромінювання при довжині хвилі λ_i в умовах освітлення АМ 1.5G;

$\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми довжинами хвиль в таблиці ISO 9845-1:1992;

α_i – коефіцієнт поглинання світла при довжині хвилі λ_i ;

d – товщина шару.

Дослідження поглинальної здатності CdTe було проведено в діапазоні довжин хвиль від 300 нм (випромінювання Сонця меншої довжини до поверхні Землі практично не надходить) до 850 нм (значення, яке відповідає найменшій ширині ЗЗ ($E_g \approx 1,5$ еВ) сполуки наведене у довіднику; добре відомо, що матеріал інтенсивно поглинає тільки фотони з енергією більшою

за E_g). Оскільки в довідниках значення Φ_i та α представлені для різних довжин хвиль, а формула (2.16) передбачає використання цих значень при однакових λ , тому було проведено екстраполювання значень Φ_i та α з використанням програмного забезпечення OriginPro: Data Analysis and Graphing Software.

Відомо, що кількість згенерованих електронно-діркових пар в поглиначі не пропорційна потужності сонячного випромінювання оскільки формування пар електрон-дірка відбувається незалежно від енергії поглинутого фотона, однак при малих товщинах d відбувається поглинання в основному фотонів з низькою енергією, в той час як зі збільшенням d збільшується поглинання фотонів з високою енергією [102]. Тому, важливо визначити поглинальну здатність потоку фотонів (A_{hv}) сонячного випромінювання в CdTe. Це можна зробити з використанням наступного співвідношення:

$$A_{hv}(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2hv_i} \left[1 - e^{\frac{-(\alpha_i + \alpha_{i-1})d}{2}} \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2hv_i} \Delta\lambda_i}, \quad (2.17)$$

де hv_i – енергія фотону.

Звичайно для перетворення сонячної енергії використовуються тонкоплівкові СЕ з конструкцією «substrate» та «superstrate» [103-106]. Більш ефективними вважаються перетворювачі з конструкцією останнього типу, тому саме вона була використана нами при моделюванні фізичних процесів перетворення сонячної енергії в електричну.

Тонкоплівкові ФЕП на основі ГП типу «superstrate» мають багат шарову структуру та містять підкладку (скло), фронтальний струмознімальний (ITO, ZnO), віконний (CdS, ZnSe, ZnS), поглинальний (CdTe) шар та тильний металевий контакт. Конструкція типового СЕ скло/(ITO, ZnO)/(CdS, ZnSe, ZnS)/CdTe/(тильний металевий контакт) представлена на рис. 2.4.

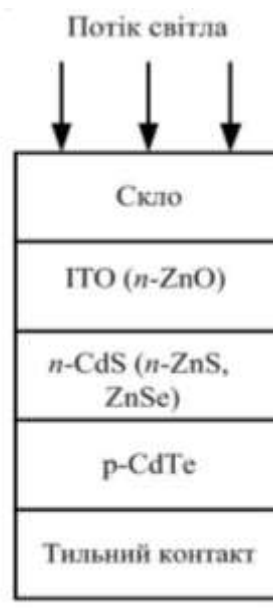


Рисунок 2.4 – Схематична структура SE на основі ГП $n\text{-CdS}(\text{ZnS}, \text{ZnSe})/p\text{-CdTe}$ (R_{ij} – коефіцієнти відбивання світла від границь шарів, d_i – товщина віконного та струмознімального шару)

Потік сонячного світла, перед тим, як потрапити до поглинального матеріалу (CdTe), проходить через ряд допоміжних шарів SE: скло, (ITO, ZnO) та (CdS , ZnSe , ZnS). При цьому відбуваються оптичні втрати енергії внаслідок відбиття світла від границь: повітря-скло, скло-(ITO, ZnO), (ITO, ZnO)-(CdS, ZnSe , ZnS) та (CdS, ZnSe , ZnS)-(CdTe) та поглинання світлового потоку у допоміжних шарах скла, (ITO, ZnO) та (CdS, ZnSe , ZnS).

Моделювання процесів відбиття світла від багат шарової структури якою є ФЕП проводилося нами у діапазоні товщини віконного шару (CdS, ZnSe , ZnS) $d = (25\text{-}100)$ нм та товщині фронтального струмознімального шару (ITO, ZnO) $d = (100\text{-}200)$ нм. Ці значення є типовими для реальних SE на основі вказаних матеріалів [103-106].

Показник відбиття від границь контактуючих матеріалів визначався нами за формулою Френеля [105]:

$$R = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2, \quad (2.18)$$

де n_i, n_j – показники заломлення двох контактуючих матеріалів.

У випадку використання електропровідних матеріалів у конструкції СЕ коефіцієнт відбиття розраховується за допомогою більш складного співвідношення [105]:

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|}{|n_i^* + n_j^*|} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2}, \quad (2.19)$$

де n_i^* , n_j^* – комплексні показники заломлення;

k_i , k_j – коефіцієнти ослаблення (екстинкції) матеріалів.

Для визначення показника заломлення скла використовувалась формула Зелмеєра [105]:

$$n^2 = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}, \quad (2.20)$$

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

Для побудови спектральних залежностей n та k були використані довідникові значення коефіцієнтів заломлення та ослаблення ІТО, ZnO, CdS, ZnSe, ZnS, CdTe [106-111]. При моделюванні для повітря було прийнято, що $n_1 = 1$, $k_1 = 0$.

Коефіцієнт пропускання світла крізь допоміжні шари скла, (ІТО, ZnO), (CdS, ZnSe, ZnS) у випадку нехтування процесами поглинання в них визначається за формулою $T = 1 - R$. Таким чином, коефіцієнт пропускання багат шарової структури СЕ може бути знайдений за формулою [110]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}), \quad (2.21)$$

де R_{12} , R_{23} , R_{34} , R_{45} – коефіцієнти відбиття світла на границях: повітря-скло, скло-(ІТО, ZnO), (ІТО, ZnO)-(CdS, ZnSe, ZnS), (CdS, ZnSe, ZnS)-CdTe.

Слід відзначити, що наведене співвідношення не враховує багаторазові відбиття світла у шарах скла, (ІТО, ZnO), (CdS, ZnSe, ZnS), що цілком прийнято при малих коефіцієнтах відбиття на межах поділу матеріалів. Малі коефіцієнти відбиття дозволяють також ігнорувати інтерференційні ефекти.

Нажаль, визначити СЕ з оптимальною структурою використовуючи

формулу (2.21) складно, тому для розв'язання даної задачі розраховувався коефіцієнт оптичних втрат (Δ) за формулою:

$$\Delta = \frac{T_{\max}(\lambda) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda)}{T_{\max}(\lambda)}, \quad (2.22)$$

Оскільки $T_{\max} = 1$, то вираз (2.22) може бути спрощений до виду:

$$\Delta = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda), \quad (2.23)$$

У загальному випадку крім відбиття потрібно враховувати втрати світла на поглинання у допоміжних шарах ФЕП ІТО, ZnO, CdS, ZnS, ZnSe. Коефіцієнт пропускання багатошарової структури з урахуванням втрат на відбиття та поглинання у віконному та струмопровідному шарах СЕ може бути розрахований з використанням виразу [110]:

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

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

d_1, d_2 – товщини провідного та віконного шарів.

Коефіцієнт поглинання сонячного випромінювання $\alpha(\lambda)$ з урахуванням показника ослаблення як функції довжини хвилі $k(\lambda)$ може бути розрахований за наступним співвідношенням:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k. \quad (2.25)$$

Важливою характеристикою, яка визначає ефективність ФЕП є його внутрішній квантовий вихід (Q_{int}). Він дорівнює відношенню кількості згенерованих світлом електронно-діркових пар до загальної кількості фотонів, які досягли поглинального шару та створюють дрейфову (J_{drift}) та дифузійну (J_{dif}) складові фотоструму (J_{ph}) в СЕ і, як наслідок, струм короткого замикання (J_{sc}). Внутрішній квантовий вихід (Q_{int}) СЕ залежить від

рекомбінаційних втрат, які мають місце на межі ГП n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CdTe), в об'ємі і на тильній стороні поглинального CdTe та в об'ємі віконних (CdS, ZnSe, ZnS) шарів. Оскільки у СЕ відбуваються втрати світла і при відбиванні та поглинанні в допоміжних шарах приладу, то важливим також є визначення зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) [109, 113].

Одним із параметрів необхідних для аналізу рекомбінаційних втрат в СЕ є ширина ОПЗ (w), іншими словами, область збіднення, що виникає на контактні гетеропари де діє електричне поле, яке розділяє згенеровані світлом електронно-діркові пари. Ця ширина головним чином залежить від концентрації некомпенсованих акцепторів ($N_a - N_d$) (тобто, різниці між концентрацією акцепторів та донорів), що знаходяться у напівпровіднику, та висоти контактного бар'єру на гетерограниці. Однак, остання величина для переходів n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CdTe, нажаль, не відома. Проблема була вирішена шляхом побудови зонних діаграм ГП.

Звичайно у СЕ використовуються нелеговані плівки CdTe [112]. У цьому випадку збіднена область в основному знаходиться саме у цих шарах, оскільки рівень легування віконного матеріалу суттєво більший ніж поглинального [113]. Тоді, струмоперенесення через ГП є аналогічним тому, що відбуваються в діодах Шотткі [114]. Однак останнім часом запропоновано у якості поглинальних шарів ФЕП використовувати CdTe легований фосфором. У цьому випадку рівень легування шару CdTe ($N_a = 10^{17}$ - 10^{18} см⁻³ [115]) може бути вищим ніж віконних шарів ($N_a = 10^{14}$ - 10^{17} см⁻³ [116]). Це означає, що ОПЗ знаходиться як у віконному (w_n) так і в поглинальному (w_p) шарах СЕ, а її ширина визначається співвідношеннями [117]:

$$w_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 (N_a - N_d)_{нозл} (V_D - qU)}{q^2 (N_d - N_a)_{вікно} ((N_a - N_d)_{нозл} \varepsilon_p + (N_d - N_a)_{вікно} \varepsilon_n)}},$$

$$w_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 (N_d - N_a)_{вікно} (V_D - qU)}{q^2 (N_a - N_d)_{нозл} ((N_a - N_d)_{нозл} \varepsilon_p + (N_d - N_a)_{вікно} \varepsilon_n)}}, \quad (2.26)$$

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 (V_D - qU)}{q^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_n (N_d - N_a)_{\text{вікно}}} + \frac{1}{\varepsilon_p (N_a - N_d)_{\text{погл}}} \right)},$$

де ε_{dn} , ε_{dp} – відносна діелектрична проникність матеріалу вікна та поглиначя;

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

$V_D = qV_{bi}$ – висота контактного бар'єру на ГП (V_{bi} – вбудований потенціал);

U – прикладена зовнішня напруга;

q – заряд електрону;

$(N_a - N_d)_{\text{погл}}$, $(N_d - N_a)_{\text{вікно}}$ – концентрація некомпенсованих акцепторів та донорів в поглинальному та віконному шарах.

Для розрахунку w та Q у роботі використовувались значення величин, які представлені в таблиці 2.1. Як було показано авторами робіт [109, 113], розв'язок рівняння неперервності дозволяє визначити дрейфову компоненту внутрішнього квантового виходу (Q_{drift}) СЕ, яка враховує рекомбінацію на межі ГП та в ОПЗ, за співвідношенням:

$$Q_{\text{drift } p(n)} = \frac{1 + \frac{S}{D_{pp(nn)}} \left(\alpha_{p(n)} + \frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT_m} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_{pp(nn)}} \left(\frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT_m} \right)^{-1}} - \frac{e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}}}{1 + \alpha_{p(n)} \cdot L_{np(pn)}}, \quad (2.27)$$

де S – швидкість рекомбінації носіїв на границі ГП та в ОПЗ;

$D_{pp(nn)}$ – коефіцієнти дифузії дірок та електронів в поглинальному та віконних шарах;

$\alpha_{p(n)}$ – коефіцієнт поглинання світла в поглинальному та віконних шарах;

k_B – стала Больцмана;

T_m – температура;

$L_{np(pn)}$ – дифузійна довжина електронів та дірок в поглинальному та віконних шарах ($L_{n(p)} = (\tau_{n(p)} \cdot D_{n(p)})^{1/2}$, де $\tau_{n(p)}$ – час життя електронів та дірок;

$D_{n(p)}$ – коефіцієнти дифузії електронів та дірок у відповідних шарах).

Таблиця 2.1 Значення величин, які були використані для визначення w та Q [103, 109, 120-121]

Параметр	Значення
$V_D - qU$, eВ	(0,70) _{CdS} , (0,79) _{ZnSe} , (0,80) _{ZnS}
S, S_b , см/с	10^7
τ_{np} , нс	(10) _{CdTe}
τ_{pn} , нс	(10) _{CdS} , (2) _{ZnSe} , (10) _{ZnS}
D_{np} , см ² /с	25
D_{nn} , см ² /с	(5) _{CdS} , (7) _{ZnSe} , (6) _{ZnS}
D_{pp} , см ² /с	2
T_m , К	300

Слід зазначити, що вираз (2.27) не враховує рекомбінацію в квазінейтральній області матеріалів вікна і поглинача та на тильній поверхні шарів. Для врахування таких втрат розраховують дифузійну ($Q_{dif p(n)}$) складову квантового виходу за співвідношенням [109]:

$$Q_{dif p(n)} = \frac{(\alpha_{p(n)} L_{np(pn)} / (\alpha_{p(n)}^2 L_{np(pn)}^2 - 1)) e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}} (\alpha_{p(n)} L_{np(pn)} - ((S_b L_{np(pn)} / D_{np(pn)}) (\cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)}) - e^{(-\alpha_{p(n)} d_{p(n)} - w_{p(n)})}) + \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)})) + \alpha_{p(n)} L_{np(pn)} e^{(-\alpha_{p(n)} (d_{p(n)} - w_{p(n)})}))}{(S_b L_{np(pn)} / D_{np(pn)}) \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)}) + \cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)})}, \quad (2.28)$$

де $d_{p(n)}$ – товщина поглинального та віконного шарів;

S_b – швидкість рекомбінації на тильній стороні поглинача та фронтальній стороні віконних шарів.

Загальний внутрішній квантовий вихід ФЕП легко визначити як суму усіх квантових виходів врахувавши напрями дифузійних та дрейфових струмів у приладі.

Врахування оптичних втрат на відбивання та поглинання світла в допоміжних шарах (скло, ІТО, CdS, ZnSe, ZnS) СЕ дає можливість визначити зовнішній квантовий вихід приладу (Q_{ext}):

$$Q_{ext} = T(\lambda) Q_{int}. \quad (2.29)$$

Густина струму короткого замикання (J_{sc}) СЕ була розрахована нами за формулою:

$$J_{sc} = q \sum_i T(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} Q_{int}(\lambda_i) \Delta\lambda_i, \quad (2.30)$$

де $\Phi_i(\lambda_i)$ – спектральна густина потужності сонячного випромінювання;

$\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми значеннями довжини хвилі;

$h\nu_i$ – енергія фотона.

Розрахунок J_{sc} ФЕП проводився для умов опромінення АМ 1.5G [122]. При цьому максимальна густина струму короткого замикання $J_{max,sc}$ може бути отримана при нехтуванні втратами світла на поглинання в допоміжних шарах приладу $T(\lambda) = 1$ та при умові, що кожен поглинутий фотон генерує пару електрон-дірка, яка без рекомбінації надходить до струмознімальних контактів, тобто $Q_{ext}(\lambda) = 1$.

Ефективність розглянутих СЕ (η) було розраховано з використанням добре відомого виразу [106, 123]:

$$\eta = \frac{U_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}}, \quad (2.31)$$

де U_{oc} – напруга холостого ходу;

J_{sc} – густина струму короткого замикання;

FF – фактор заповнення;

P_{in} – вхідна потужність.

Для визначення впливу оптичних та рекомбінаційних втрат на максимальну ефективність СЕ з конструкцією ITO(ZnO)/CdS(ZnSe, ZnS)/CdTe були взяті значення напруги холостого ходу, що співпадали з висотою контактної різниці потенціалів на ГП: $U_{oc} = (0,57 \text{ В})_{\text{CdS}}, (0,62 \text{ В})_{\text{ZnSe}}, (0,80 \text{ В})_{\text{ZnS}}$, а значення фактора заповнення таке, що відповідає максимально можливому $FF = (63 \%)_{\text{CdS}}, (80 \%)_{\text{ZnSe}}, (59 \%)_{\text{ZnS}}$. Відповідно, встановлено, що максимальне значення ККД одноперехідного СЕ складає 33,5 % [103].

3 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ CZT, СМТ

3.1 Структурні особливості плівок CZT

У більшості випадків до структури плівок CdTe, CZT та СМТ для використання у різноманітних приладах мікроелектроніки та детекторної техніки пред'являються жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну стовпчасту структуру з низьким рівнем мікро- та макронапружень, дефектів пакування, двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією. Однак, велика кількість досліджень, присвячених вивченню структурних властивостей таких плівок свідчить, що, наприклад, шарам CdTe, СМТ властиві специфічні особливості, запобігання або усунення яких є складною технологічною проблемою. До них відносяться: співіснування двох поліморфних модифікацій сполук (сфалерит та вюрцит), шарувата морфологія кристалічних зерен, висока концентрація двійників та ДП, високий рівень макро- та мікродоформацій, схильність до утворення аномальних аксіальних текстур та ін. [124, 125]. Ці структурні особливості шарів в кінцевому результаті визначають їх ансамбль ТД, оптичні та електрофізичні характеристики, і тому повинні контролюватися. У зв'язку з зазначеним, для використання як детекторний матеріал потрібні товсті структурно досконалі однофазні плівки CdTe, CZT, СМТ з розміром зерна, що перевищує подвоєну дифузійну довжину пробігу носіїв заряду у матеріалі, та стовпчастою структурою.

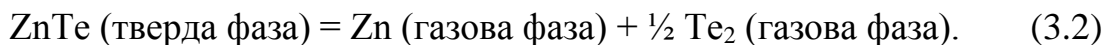
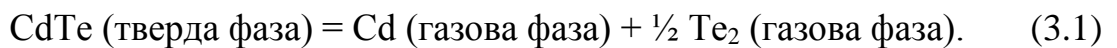
Як вказано в методиці плівки твердих розчинів CZT отримувалися нами як шляхом співвипаровування подріблених кристалів CdTe та ZnTe з двох незалежних джерел так і випаровуванням шихти яка містила суміш цих напівпровідників у різних концентраціях.

Оскільки в основному ми використовували співвипаровування шихти телуридів кадмію та цинку з двох незалежних джерел, важливо було визначити температури випарників, які забезпечують оптимальні умови

отримання плівок CZT.

Наші попередні дослідження свідчать, що оптимальні температури для нанесення плівок CdTe та ZnTe наступні: температура випарника CdTe $T_{e(\text{CdTe})} = 893 \text{ K}$ [126], температура випарника ZnTe $T_{e(\text{ZnTe})} = 993 \text{ K}$ [127] та температура підкладки $T_{s(\text{ZnTe})} = 693 \text{ K}$. Такі температурні режими дозволяють отримати високотекстуровані однофазні плівки сполук ZnTe та CdTe з низьким рівнем мікрдеформацій, малою концентрацією ДП та дислокацій в об'ємі стовпчастих зерен, придатних для приладового використання.

Добре відомо, що складність отримання плівок твердого розчину CZT вакуумними методами пов'язана з тим, що сполуки CdTe та ZnTe випаровуються неконгруентно з дисоціацією. Процес випаровування може бути описаний формулою [128]:



В результаті газова фаза містить як атоми кадмію, цинку так і молекули телуру. Варто зазначити, що тиски насиченої пари Cd та Zn суттєво відрізняються при однаковій температурі випаровування. Таким чином, важливо знайти температури випаровування сполук при яких парціальні тиски пари цих елементів були б близькими за величиною. Розрахунок парціальних тисків компонентів дослідженого розчину проведений нами раніше [129]. В результаті встановлено, що близькі за значенням парціальні тиски Cd і Zn ($P \sim 4 \text{ Па}$) можна отримати при температурах випарників CdTe та ZnTe 893 K та 983 K відповідно. Порівняння вибраних температур з вище зазначеними оптимальними температурами для отримання плівок CdTe та ZnTe показує, що температура випарника CdTe $T_{e(\text{CdTe})} = 893 \text{ K}$ є оптимальною для випаровування CdTe, температура випарника ZnTe $T_{e(\text{ZnTe})} = 983 \text{ K}$ є близькою до оптимальної температури випаровування ZnTe (993 K). Саме тому ці температурні режими вибрані для співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з метою отримання плівок твердих розчинів CZT.

На Рис. 3.1 представлені електронно–мікроскопічні знімки поверхні досліджених плівок. Аналіз морфології їх поверхні показав, що середній розмір зерна зменшується від 5 до 3,5 мкм зі збільшенням концентрації цинку у плівках. З електронно–мікроскопічного знімку сколів плівок (рис. 3.1 f) було встановлено, що зерна мають стовпчасту структуру аналогічно чистим шарам CdTe та ZnTe [130], а їх товщина складає 22–29 мкм.

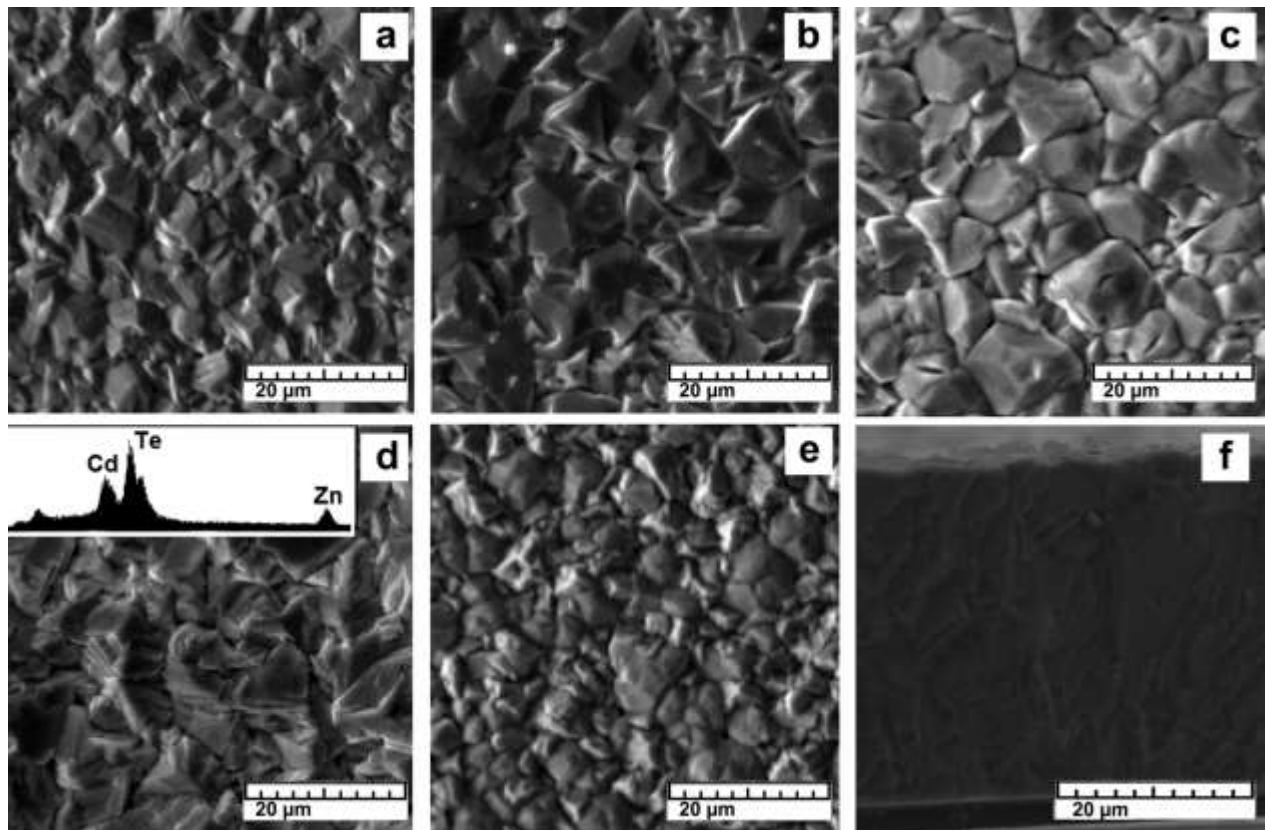


Рисунок 3.1 – Електронно–мікроскопічні знімки поверхні плівок з концентрацією цинку: $x = 0$ (CdTe) (a); $x = 0,09$ (b); $x = 0,24$ (c); $x = 0,30$ (d); $x = 1$ (ZnTe) (e) та сколу плівки з концентрацією цинку $x = 0,30$ (f). На вставці представлений EDS спектр плівки CZT

Типовий EDS спектр від зразка наведений на вставці рис. 3.1 d. Аналіз показав, що до складу отриманих плівок входять лише компоненти твердого розчину – Cd, Zn, Te. Сканування поверхні зразків показало, що вони є однорідними за складом за всією площею поверхні. Одержані спектри у

подальшому були використані нами для визначення атомних концентрацій компонентів у шарах. Встановлено, що досліджені плівки мають концентрації цинку, що складає $x = 0$ (плівка CdTe), $x = 0,09$ (плівка CZT1), $x = 0,24$ (плівка CZT2), $x = 0,30$ (плівка CZT3) та $x = 1$ (плівка ZnTe).

На Рис. 3.2 представлені дифрактограми від досліджених плівок. Як видно з рисунку, зі зростанням концентрації цинку в шарах, дифракційні піки зміщуються в сторону збільшення значення кута відбивання від відповідних кристалографічних площин.

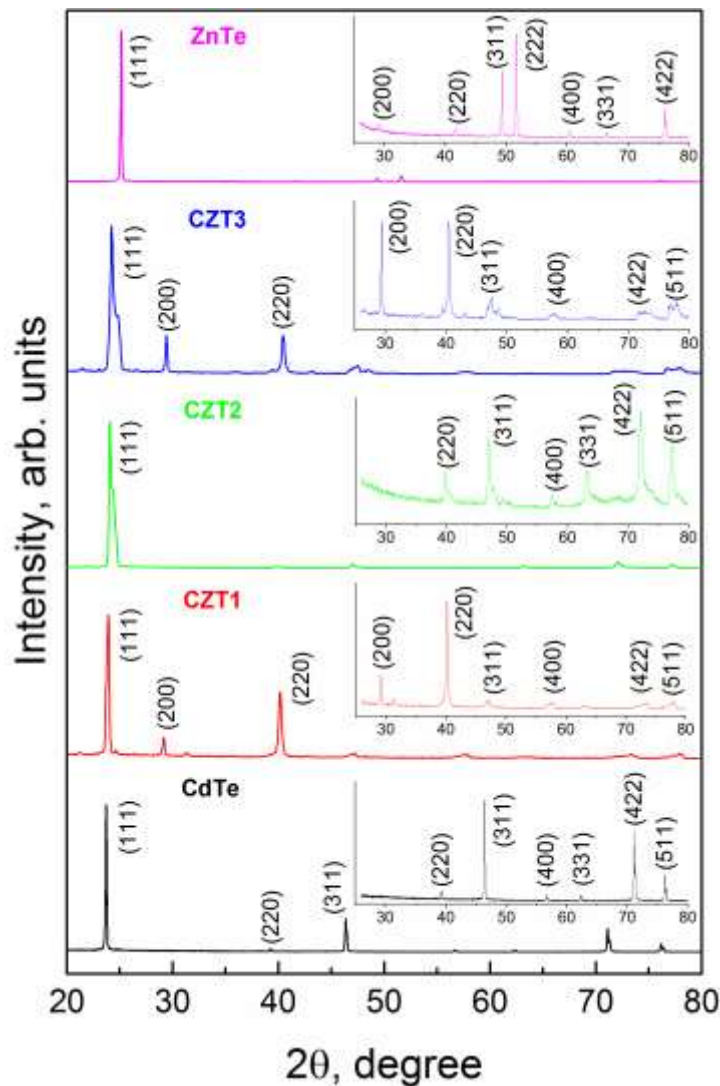


Рисунок 3.2 – Дифрактограми від плівок з різною концентрацією цинку, На вставці показано положення дифракційних піків (окрім (111)) у збільшеному масштабі

Фазовий аналіз зразків проводився з використанням довідника JCPDS (картка № № 15–0770). Як видно з рисунку, на дифрактограмах домінує лінія на кутах $24,10^{\circ}$ – $24,60^{\circ}$, яка відповідає відбиванню від кристалографічних площин (111) кубічної фази CdTe, ZnTe, CZT. Також на спектрах виявлені піки пов'язані з відбиттям від площин (220), (311), (400), (422), (511) фази сфалериту. Сторонні фази у плівках, наприклад гексагональна фаза, не виявлені. Проте на дифрактограмах від плівок CZT1 (кут 32°) та CZT3 (кути 37° та 43°), спостерігаються піки низької інтенсивності, які не належать кубічній фазі CZT. На нашу думку вони обумовлені відбиванням від площин плівки міді, яка була нанесена на край зразків в якості струмознімального контакту для дослідження їх на електронному мікроскопі.

На дифрактограмах від плівок CZT2 та CZT3 було виявлене розділення піків, що свідчить про утворення декількох твердих розчинів з дещо різною, але близькою, концентрацією цинку. Для того щоб ідентифікувати ці тверді розчини було проведено розділення та симуляцію піків. Наприклад, в обох випадках пік (111) розділявся на пік з більшою інтенсивністю та пік зі значно меншою інтенсивністю. Для розрахунку структурних та субструктурних властивостей плівок ми використовували пік з більшою інтенсивністю.

Період кристалічної ґратки CZT є характеристикою надзвичайно чутливою до введення атомів цинку, тому що відбувається її деформація [131]. Тому ми проводили визначення параметру кристалічної ґратки матеріалу плівок за методом Нельсона – Рілі. Результати розрахунків наведені в таблиці 3.1. Як видно з таблиці, параметр кристалічної ґратки матеріалу CZT зменшується зі збільшенням концентрації цинку, що співпадає з літературними даними.

Для подальшого визначення концентрації цинку, ми використали закон Вегарда, який описує залежність між концентрацією цинку та параметром кристалічної ґратки матеріалу

Таблиця 3.1 – Параметр кристалічної ґратки та концентрація складових плівок.

Зразок	Zn (x) за даними EDS	Стала ґратки a , нм	Zn (x) за параметром кристалічної ґратки			
			Берченко [132]	Ramalingam [133]	Vegard (JCPDS) [134-135]	Наші дані
CdTe	0	0,64947	0	0	0	0
CZT1	0,09	0,64465	0,09	0,095	0,090	0,11
CZT2	0,24	0,64043	0,18	0,200	0,205	0,22
CZT3	0,30	0,63626	0,29	0,305	0,315	0,33
ZnTe	1	0,61233	1	1	1	1

$$a(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) = a(\text{ZnTe}) + (1-x)[a(\text{CdTe}) - a(\text{ZnTe})], \quad (3.3)$$

де $a(\text{CdTe})$ та $a(\text{ZnTe})$ – параметри кристалічної ґратки CdTe та ZnTe відповідно;

x – значення концентрації цинку.

Варто зазначити, що використання різних даних щодо параметра кристалічної ґратки $a(\text{CdTe})$ та $a(\text{ZnTe})$ приводить до різної залежності a від x .

Як значення параметрів кристалічної ґратки чистих сполук ми використовували довідникові дані для монокристалів CdTe, ZnTe [134-135] скориставшись законом Vegarda та результати, отримані у цьому дослідженні (Рис. 3.3 лінія 4). Окрім рівняння (3.3) ми використовували також залежності концентрації від параметру кристалічної ґратки твердих розчинів, які були експериментально знайдені в роботах Берченко [132] та Ramalingam [133] (Рис. 3.3 лінії 1–2).

Аналіз залежностей $a-x$ представлений в роботах [132-133] свідчить, що існує деяка відмінність між реальними значеннями параметра кристалічної ґратки твердих розчинів CZT та значеннями, знайденими за

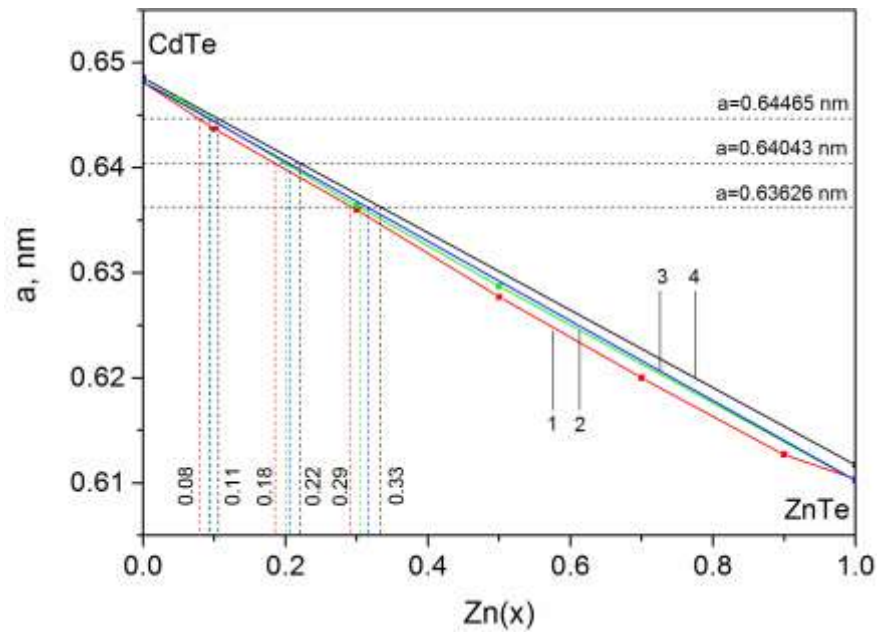


Рисунок 3.3 – Визначення концентрації твердого розчину за періодом гратки матеріалу (1 – Берченко [132], 2 – Ramalingam [133], 3 – Vegard [134-135], 4 – наші дані), Штрихована лінія вказує на інтервал значень концентрації цинку в плівках CZT отриманих згідно різних вихідним даним

законом Вегарда, тому нами одержаний інтервал можливих концентрацій цинку у досліджених плівках (Рис. 3.3). Ці дані наведені у таблиці 3.1.

Як видно з таблиці 3.1, значення x отримані за періодом гратки матеріалу досить добре корелюють з даними отриманими методом EDS. Відмінність може бути обумовлена присутністю у плівках макронапружень та неоднорідністю розподілу цинку за товщиною плівки.

Розрахунок значень полюсної густини отриманих шарів показав, що вони мають аксіальну текстуру росту [109]. Варто зазначити, що ця текстура росту є типовою для плівок A_2B_6 зі структурою сфалерит, отриманих вакуумними методами [126, 127, 130]. Розрахунки показали, що якість текстури росту тонких шарів слабо залежить від вмісту цинку (табл. 3.2).

Результати розрахунку розмірів ОКР та рівня мікрдеформацій (рівняння 4–5) за методом Дебая–Шеррера у плівках CZT у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (111), (220) та (311) наведені на рисунку 3.4.

Таблиця 3.2 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини.

Зразок	Zn(x)	f , відн. од.	Полюсна густина, P_i , відн. од.						
			(111) $\varphi=0,00$	(422) $\varphi=19,47$	(331) $\varphi=22,00$	(311) $\varphi=29,50$	(220) $\varphi=35,27$	(511) $\varphi=38,94$	(400) $\varphi=54,74$
CdTe	0	0,80	1,33	2,15	0,19	1,02	0,05	1,97	0,30
CZT1	0,09	0,71	1,98	0,61	0,01	0,22	1,54	1,70	0,94
CZT2	0,24	0,97	2,87	1,18	0,45	0,28	0,07	1,89	0,27
CZT3	0,30	0,79	2,17	0,48	0,17	0,42	0,93	2,24	0,59
ZnTe	1	1,72	4,72	0,59	0,08	0,38	0,03	–	0,19

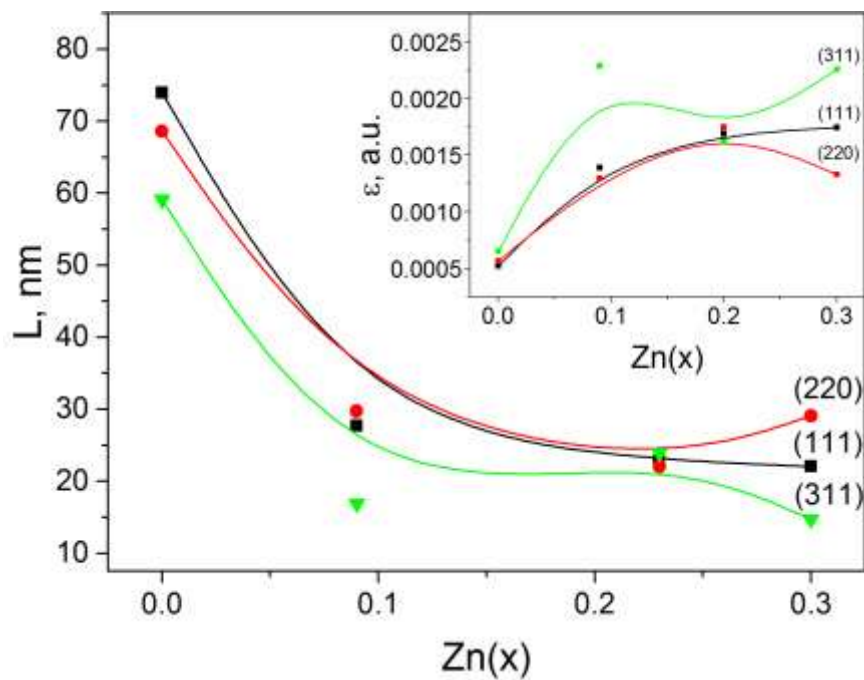


Рисунок 3.4 – Залежність розмірів ОКР (L) в плівках від концентрації цинку. Представлені значення для кристалографічних [111], [220] та [311]. На вставці показана залежність рівня мікродеформацій (ϵ) від концентрації цинку для напрямів [111], [220] та [311].

Як видно з рис. 3.4, розмір ОКР у напрямі (111) зменшується від 74 до 27 нм при збільшенні x . Аналогічна тенденція прослідковується у всіх інших кристалографічних напрямках. Як видно зі вставки рис. 3.4, при збільшенні

концентрації цинку від $x = 0$ до $x = 0,09$ спостерігається збільшення рівня мікрореформацій у плівках від 0,0007 до 0,0012.

При подальшому рості концентрації цинку в шарах рівень мікрореформацій збільшується більш повільно до величини $\varepsilon_{(111)}=0,002$.

Для зразків CZT1, CZT3 та ZnTe розрахунок розмірів ОКР та рівня мікрореформацій був виконаний також з використанням більш точного методу Хола, оскільки на дифрактограмах лише цих зразків були виявлені відбиття від паралельних кристалографічних площин (111)–(222) та (200)–(400). Результати розрахунків наведені в Таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Субструктурні властивості плівок CdTe, ZnTe та CZT

Зразок	Zn (x)	hkl	L , нм	ε , $\times 10^{-3}$	L , нм	ε , $\times 10^{-3}$	L , нм	ε , $\times 10^{-3}$
			Шеррер	Шеррер	Гаус	Гаус	Коші	Коші
CdTe	0	(111)	74	0,5	–	–	–	–
CZT1	0,09	(111)	28	1,4	–	–	–	–
		(200)	41	0,9	–	–	–	–
		(400)	31	1,2	–	–	–	–
		(200) – (400)	–	–	66	1,2	49	2,1
CZT2	0,24	(111)	23	1,7	–	–	–	–
CZT3	0,30	(111)	22	1,7	–	–	–	–
		(200)	38	9,5	–	–	–	–
		(400)	30	1,2	–	–	–	–
		(200) – (400)	–	–	58	1,2	45	2,1
ZnTe	1	(111)	64	0,6	–	–	–	–
		(222)	53	0,7	–	–	–	–
		(111) – (222)	–	–	89	0,6	71	1,3

Як видно з таблиці 3.3, розміри ОКР, розраховані з використанням формули Дебая–Шеррера мають значення в 1,5–2 рази менші, ніж результати отримані методом апроксимації Хола. Аналогічна тенденція спостерігається у випадку розрахунку рівня мікрореформацій. Така різниця спричинена тим,

що на відміну від методу Дебая–Шеррера, метод апроксимації Хола дозволяє розділити внесок мікронапружень та ОКР в уширення дифракційного піку.

3.2 Дослідження низькотемпературної ФЛ конденсатів

3.2.1 Люмінесцентні характеристики плівок ZnTe

Серед різних методів дослідження та ідентифікації власних та домішкових дефектів у напівпровідниках важливу роль відіграє метод низькотемпературної ФЛ [136]. Це пов'язано з його підвищеною чутливістю до зміни ансамблю протяжних і ТД матеріалу та високою розрізнявальною здатністю. На даний час люмінесцентні властивості об'ємних кристалів халькогенідів достатньо добре вивчено [137-155], однак плівкові матеріали досліджені недостатньо [156-162]. Саме тому у цьому розділі вивчаються спектри низькотемпературної ФЛ плівок ZnTe, CdTe та їх твердих розчинів.

Типові спектри люмінесценції плівок ZnTe, отримані при температурі вимірювання 4,5 К, наведені на рис. 3.12. Як видно з рисунку, у цих спектрах спостерігається велика кількість ліній, енергії яких зведені у таблиці 3.4. Аналіз та інтерпретацію піків у спектрах ФЛ проведено на основі наявних літературних даних, зокрема, представлених у роботах [137-151, 156-157].

У спектрах низькотемпературної ФЛ від плівок ZnTe реєструються піки пов'язані з оптичними переходами з участю вільних (X) та зв'язаних на нейтральних донорах (D^0X) і акцепторах (A^0X) екситонів, переходи типу валентна зона – акцепторна домішка ($e-A$), випромінювання зумовлене присутністю протяжних дефектів - дислокацій (Y - смуги), а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів різного типу (LO (0,0253 eV), TO, LA (0,0145 eV), TA (0,0074 eV) - повторення).

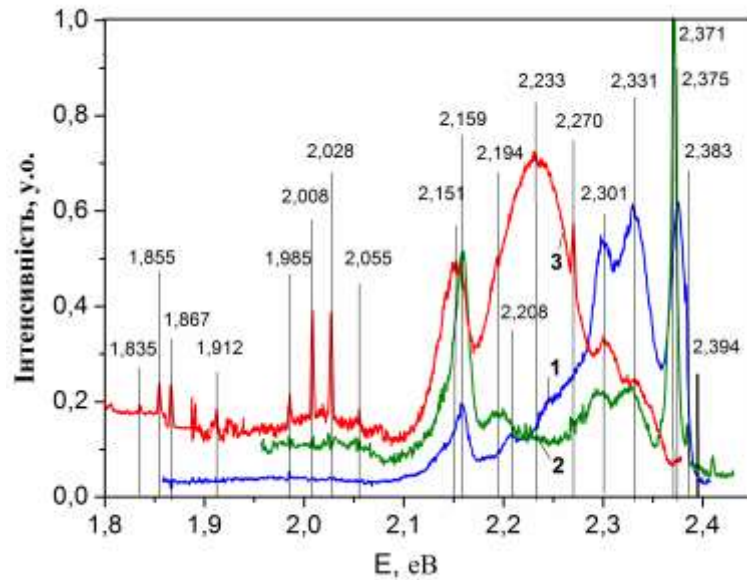


Рисунок 3.5 – Спектри ФЛ зняті при $T=4,5$ К від плівок ZnTe, отриманих при різних T_s , К: 573 (1); 673 (2); 773 (3)

Енергії активації відповідних процесів були визначені нами з використанням виразу (2.13). Ширина 33 кристалу ZnTe при $T=4,5$ К приймалася рівною $E_g = 2,394$ еВ. Оскільки матеріал, що вивчався, був p -типу провідності енергія активації відраховувалася від краю валентної зони. Відповідні результати систематизовані у таблиці 3.2.

Оптичні переходи з енергією (2,381 - 2,383) еВ спостерігалися у ряді робіт [137-141, 143-145], де проводились дослідження монокристалічного або масивного полікристалічного ZnTe високої структурної та оптичної якості. Такі переходи звичайно пов'язується з вільним екситоном (X). У найбільш свіжих роботах [143-144] цю лінію пов'язують з екситоном локалізованим на мілкому нейтральному донорі, яким виступають атоми неконтрольованих домішок третьої та сьомої груп періодичної таблиці елементів (In, Ga, Al, Cl, Br, I).

Ці домішки створюють у 33 матеріалу більш мілкі рівні ніж акцепторні. Лінія з $E_i=2,371$ еВ, яка є близькою за енергією до розглянутої, також, пов'язана з випромінюванням зв'язаних екситонів [138-140, 144], але домішка (акцептор) у цьому комплексі очевидно має дещо більшу енергію залягання, що і обумовлює іншу енергію смуги. Такими акцепторами, як вже

Таблиця 3.4 - Основні лінії у спектрах ФЛ плівок ZnTe та їх інтерпретація

Лінія випромінювання, E_i , eV	Літературні дані, E_i , eV	Енергія активації процесу, ΔE , eV	Тип рекомбінації	Можлива інтерпретація
ZnTe, $E_g = 2,394$ eV (4,5 K)				
2,383	2,381-2,383	0,011	екситонний	$X, n=1$ [138, 143, 145]
2,375	2,375 2,379	0,019	екситонний	A^0X [138, 139] $A - V_{Zn}$ [145] $D^0X, D - In$ [143, 150]
2,371	2,374; 2,375	0,023	екситонний	$A^0X, A - Li, Cu$ [143]
2,331	2,334; 2,332	0,060 (0,061 – Li [285, 287]) (0,063 – Na [285])	e-A	$A - Li_{Zn}, Na_{Zn}$ [137, 138]
2,301	2,307	0,093	(e-A)-LO	$A - Li_{Zn}$ [138, 139]
2,270	2,270	0,124	e-A	$A - Ag_{Zn}$ [138]
2,233	2,230	0,161	e-A	$A - Cu_{Zn}$ [137, 141]
2,208		0,186		
2,194	2,195; 2,19	0,200	e-A	Y_1 [137]
2,159		0,235		
2,151	2,155	0,243	e-A	Y_2 [137, 138, 140, 148]
2,055	2,060	0,339		O_{Te} [149, 157]
2,028	2,030	0,366	e-A	$O_{Te} - A$ [143]
2,008		0,386		
1,985	1,985	0,409		O_{Te} [140, 141]
1,912	1,912	0,482		O_{Te} LO, TO, LA [143]
1,867	1,867	0,527		O_{Te} LO, TO, LA, [143]
1,855	1,855	0,539		O_{Te} LO, TO, LA, [143]
1,835	1,835	0,559		O_{Te} LO, TO, LA, [143]

згадувалося, можуть виступати як власні дефекти, так і неконтрольовані залишкові домішки – Li, Na, Ag, Cu. Згідно з [144] на роль такої домішки найбільше підходить Li_{Zn} , який створює у ЗЗ матеріалу рівень з глибиною

60,6 меВ.

Слід відмітити, що присутність екситонних смуг у спектрах ФЛ від високотемпературних конденсатів ZnTe свідчить про їх високу оптичну та кристалічну якість. Ці лінії мають значну інтенсивність у спектрах плівок, отриманих при температурі підкладки $T_s=573$ К і ще більшу при $T_s=673$ К. У спектрах низькотемпературних конденсатів та конденсатів, отриманих при $T_s>773$ К, екситонні лінії не спостерігались. Таким чином, результати аналізу ФЛ досліджень свідчать, що найбільш оптично досконалі є плівки нанесені при температурах $T_s= (623-673)$ К. Ці результати співпадають із даними досліджень субструктурних характеристик плівок ZnTe. Згідно з ними залежність розміру ОКР від температури підкладки має вигляд кривої з максимумом при $T_s = (600-650)$ К. У цьому ж інтервалі температур у плівках спостерігається мінімальна концентрація дислокацій.

Лінія з $E_i = 2,34$ еВ, яка згідно з [149] належить V_{Zn} у спектрах випромінювальної рекомбінації плівок ZnTe, нами не виявлена, що свідчить про високу стехіометричність вивчених плівок.

Цілий ряд близько розташованих ліній в інтервалі енергій $\Delta E = (2,30-2,33)$ еВ та $\Delta E = (2,17-2,25)$ еВ автори робіт [138-141] пов'язують із переходами електронів з зони провідності на мілкі акцепторні рівні обумовлені атомами літію або міді та їх фононними повтореннями (LO - 25,5 меВ). Це смуги $2SLi$, $3S_bLi$, $(e-A) Li$, $2P Li$, $4S_bLi$, $4S_bLi-LO$, $2SCu$, $3S_bCu$, $4S_bCu$, $2S_b Cu - LO$, $2S_b Cu - 2LO$ та інші. Експериментальні і теоретичні значення енергій активації основного і збудженого станів для основних залишкових акцепторних домішок у ZnTe (літію та міді) наведені у роботі [138]. Вони лежать у інтервалі енергій $\Delta E = (0,0009-0,0606)$ еВ для літію та $\Delta E = (0,001-0,148)$ еВ для міді. Однак у [163] лінію з $E_i = 2,332$ еВ пов'язують із іншою залишковою домішкою – Na_{Zn} , а в [145] із власним дефектом V_{Zn} . Ще один оптичний перехід із енергією $E_i = 2,27$ еВ автори [139] пов'язують з домішкою срібла $2S Ag$. Роздільної здатності приладу, який використовувався, для розділення близько розташованих переходів зона провідності - домішка

літій, срібла, міді, було не достатньо, а тому вони окремо в спектрі не проявляються і дають уширину смугу ФЛ.

Цікавим є питання щодо походження піків в інтервалі енергій $E=(2,10-2,21)$ еВ. Такі переходи вперше спостерігалися у роботах [137-141], де їх назвали Y_i – лініями. Їх пов'язують з наявністю порушень кристалічної ґратки матеріалу поблизу некогерентних границь двійників, дислокацій та інших протяжних дефектів, де у напівпровідниковому матеріалі утворюються обірвані зв'язки. Таким чином, лінії із енергіями $E_i = 2,159$ еВ та $E_i=2,194$ еВ можуть бути інтерпретовані як Y_2 (2,155 еВ [137]) та Y_1 (2,195 еВ [137]). Вони пов'язані з протяжними дефектами, а зміна їх інтенсивності може свідчити про зміну концентрації цих дефектів у матеріалі.

В літературних джерелах існує декілька точок зору щодо походження ліній з енергіями в інтервалі $\Delta E=(1,830-1,985)$ еВ. Автори [141] вважають, що ці лінії обумовлені киснем O_{Te} , його комплексами та фононними повтореннями цих піків. Однак у [140] з киснем пов'язують пік з $E_i = 1,985$ еВ, а лінії в інтервалі (1,85-1,95) еВ вважають обумовленими оптичними переходами з участю фононів та цього центру (фононні LO-, TO-, LA-, TA- повторення). Деяке інше енергетичне положення лінії, обумовленої киснем наводиться у [149], а саме 2,06 еВ. Таким чином, на основі аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що лінії ФЛ в інтервалі енергій $\Delta E=(1,835-2,055)$ еВ скоріше за все пов'язані з киснем, його комплексами та фононними повтореннями. Якщо це так, то тоді аналіз спектрів ФЛ плівок ZnTe свідчить про збільшення вмісту кисню у зразках при зростанні температури конденсації. Дійсно, якщо в конденсатах, отриманих при 573 К кисень не виявляється, то у високотемпературних плівках ($T_s=773$ К) його вміст є значно більшим. Концентрація кисню у матеріалі також дуже сильно залежить від вакуумних умов в процесі нанесення плівок та якості шихти.

Таким чином, дослідження низькотемпературної ФЛ плівок дозволили встановити, що отримані шари ZnTe є хімічно чистими. В конденсатах

виявляються тільки традиційні залишкові домішки – Li, Ag, Cu, а у високотемпературних шарах у малій кількості – кисень. Кальцію, виявленого методом вторинної мас-спектрометрії в конденсатах, не знайдено, що свідчить про те, що він попадає в плівки з підкладки в процесі дифузії. Не виявлені також домішок вуглецю та кремнію, знайдених тим же методом. Особливо слід відзначити, що присутність ліній вільних та зв'язаних екситонів свідчить про високу структурну досконалість об'єму зерен кристалітів високотемпературних конденсатів ZnTe. Найкращу оптичну якість, як відмічалось, мають плівки нанесені при $T_s = (623-673)$ К.

3.2.2 ФЛ характеристики плівок CdTe

Нами також проведені низькотемпературні дослідження спектрів крайової ФЛ плівок CdTe, отриманих при різних температурах підкладки. Типові спектри від таких плівок наведено на рис. 3.6. Як і для плівок ZnTe у спектрах люмінесценції від CdTe реєструються лінії обумовлені оптичними переходами з участю вільних та зв'язаних екситонів, переходи типу валентна зона – акцепторна домішка (e-A), переходи донор–акцептор (ДАП),

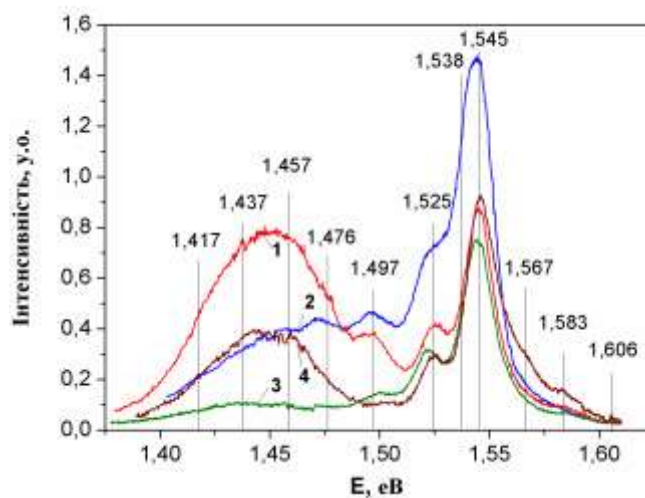


Рисунок 3.6 – Спектри ФЛ зняті при $T=4,5$ К від плівок CdTe/скло (а), отриманих $T_e = 893$ К та різних T_s , К: 473 К (1); 523 К (2); 623 К (3); 823 К (4)

випромінювання зумовлене присутністю протяжних дефектів – дислокацій, чи ДП (Y - смуги), а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів (LO- повторення) [152-154, 158-161 164-166]. Енергії активації відповідних процесів були визначені нами за аналогією до описаного раніше. При цьому ширина ЗЗ CdTe при $T=4,5$ К приймалася рівною $E_g = 1,606$ еВ. Відлік енергій активації проводився від валентної зони оскільки більшість плівок мало p -тип провідності. Відповідні результати систематизовані у таблиці 3.5.

Лінії пов'язані з рекомбінацією екситонів у монокристалах CdTe добре досліджені. Так у [167] наведено схему енергетичних рівнів екситона локалізованого на нейтральних донорах чи акцепторах та можливі переходи між ними. Звичайно мілкими донорами у CdTe, як і у ZnTe, виступають елементи третьої (Ga, In, Al) та сьомої (Cl, Br, I) груп періодичної таблиці елементів, а акцепторами елементи першої та п'ятої груп (Li, Na, Cu, Ag, Au, N, P, As). Ці елементи є типовими залишковими домішками у сполуках A_2B_6 . У роботі [167] наведені енергії іонізації основних легуючих домішок у CdTe, які для донорів складають (13,67-14,48) меВ, а для акцепторів 56 (N) - 263 (Au) меВ. Ці значення були використані нами у подальшому для інтерпретації отриманих результатів.

На відміну від конденсатів ZnTe пік пов'язаний з рекомбінацією вільного екситона при енергіях $E_i = 1,596$ еВ [167] для плівок CdTe не спостерігався. Однак в спектрах була присутня лінія обумовлена рекомбінацією екситона локалізованого на нейтральному акцепторі A^0X - $E_i = (1,583-1,588)$ еВ (1,589 еВ [152, 155, 160, 164, 166]). Присутність цієї лінії непрямо свідчить про те що досліджені плівки мали p -тип провідності і відповідно концентрація донорних домішок у них є малою. Мабуть саме тому пік пов'язаний з екситоном зв'язаним на нейтральному донорі D^0X - 1,593 еВ [152, 155, 167] у спектрах був відсутній. Як акцептор у сполуках A_2B_6 звичайно виступає залишкова домішка (Li, Na), яка дає мілкі ЛС поблизу валентної зони.

Таблиця 3.5 – Основні лінії у спектрах ФЛ плівок CdTe та їх інтерпретація

E_i , еВ	Літературні дані, еВ	ΔE_i , еВ	Тип рекомбінації	Можлива інтерпретація
CdTe, $E_g = 1,606$ еВ (4,5 К)				
1,583	1,589-1,588	0,023	екситонний	A^0X , $A - Li, Na$ [152, 155, 160, 164, 166]
1,567	1,568	0,039	екситонний	$(A^0X)-LO$ [152, 155]
1,545	1,546	0,061 (0,050) [167] (0,058-Li, Na)	e-A - - ДАП	$A - V_{Cd}^-$ [159,160, 167] $A - Li, Na$ [152, 164, 166] $(V_{Cd} - O_{Te})^-$ [161, 168] $D - V_{Cd}^-$ [164, 167]
1,538	1,538	0,068 (0,067- V_{Cd})	ДАП -	$D - A$ [153] $D - A (Na)$ [164, 167]
1,525		0,081	(e-A) LO	[161]
1,497	1,496 1,499 1,495	0,109 (0,107 [167]) (0,111 [167])	e-A - -	O [166] Ag_{Cd} [167] V_{Cd}^{2-} [167]
1,476	1,474 1,477	0,130	e-A	Y [154, 161, 162, 165] Y (α -дислокації) [153]
1,457	1,459	0,149 (0,146 [164, 167])	e-A - - ДАР	$(A-X)-LO$ [162] Y [158] Cu_{Cd} [167] $(In - V_{Cd}^{2-})^-$ [155, 164, 167]
1,438	1,436	0,168	e-A ДАР	$(A-X)-2LO$ [162] $(In - V_{Cd}^{2-})^- - LO$ [155, 164, 167]
1,419	1,415	0,187	e-A ДАР	$(A-X)-3LO$ [162] $(In - V_{Cd}^{2-})^- - 2LO$ [155, 164, 167]

У ряді випадків у спектрах ФЛ від плівок CdTe також був присутній пік пов'язаний з фононним повторенням лінії зв'язаного екситону (A^0X)-LO при енергіях $E_i = 1,567$ еВ. Подібний пік з $E_i=1,568$ еВ та $E_i=1,570$ еВ спостерігався також у роботах [152, 155]. Слід відзначити, що згідно з [152, 164, 167] енергія збудження повздовжнього оптичного фонона у телуриді кадмію складає $LO(\Gamma) - 21,2$ меВ. Це значення добре співпадає з різницею енергій між рівнями, що спостерігалися експериментально - 21 меВ. Це свідчить на користь правильності інтерпретації лінії.

Найбільш інтенсивним у спектрах люмінесценції від полікристалічних плівок був пік з енергією 1,545 еВ. Подібний пік з $E_i=1,55$ еВ та $E_i=1,545$ еВ спостерігався також у роботах [159, 161, 164, 166, 169]. Більшість авторів вважають, що він обумовлений переходом електронів між зоною провідності і акцептором (e-A), яким виступає однозаряджена вакансія (V_{Cd}^-) [159] або інший мілкий акцептор [164, 166]. Однак, ряд авторів [160, 167, 169] пов'язують це випромінювання з існуванням у матеріалі ДАП, де акцептором знову виступає власний дефект (V_{Cd}^-) [167, 169] чи інша неконтрольована мілка домішка [160]. У [161] знайдена енергія активації відповідних донорів та акцепторів – 8 меВ та 47 меВ.

Іншої думки дотримуються автори [161], які дослідили полікристалічні плівки CdTe у складі ГП CdTe/CdS при їх відпалах на повітрі та у вакуумі. Вони вважають, що ФЛ з енергією 1,55 еВ пов'язана з присутністю у матеріалі кисню. Форма його існування у сполуці (домішка заміщення, комплекс чи оксидна фаза) авторами не встановлена. Однак, у роботі [168] де методом термоелектронної спектроскопії вивчалися ЛС у монокристалах CdTe рівень енергій з глибиною залягання 0,06 еВ пов'язують з комплексом ($V_{Cd} - O_{Te}$) $^-$.

Аналізуючи результати отримані нами можна стверджувати, що пік з енергією $E_i=1,545$ еВ скоріше за все обумовлений переходами електронів між зоною провідності і акцептором (e-A), яким виступає однозаряджена вакансія або ДАП. Дійсно, якщо б він був пов'язаний з киснем, то

спостерігався як у спектрах люмінесценції від плівок з полікристалічною структурою так і епітаксціальних, але на спектрах від останніх плівок він відсутній. Крім того кисень у сполуках не виявляється жодним структурним методом. У вивчених плівках також не реєструються у більш-менш значній концентрації донорні домішки, тому інтерпретація цього піка як пов'язаного з ДАП все ж є менш ймовірною ніж як обумовленого переходом (e-A).

У ряді випадків на спектрах від полікристалічних плівок пік з енергією 1,545 eV був асиметричним, що свідчить про те що реально він може бути сумою двох близькорозташованих ліній. Математична обробка показала, що найбільш ймовірне положення додаткового піка відповідає енергії $E_i = 1,538$ eV. Лінія з такою ж енергією була виявлена авторами [153] у спектрах люмінесценції від деформованих монокристалів CdTe і пов'язується ними з дефектами, які генеруються в матеріалі внаслідок ковзання головних Cd(g)-дислокацій. В роботі [152] лінія з енергією $E_i = 1,538$ eV пояснюється переходами електронів між ДАП невідомої природи. Подібну точку зору мають і автори [164, 167], які лінію з $E_i = 1,539$ eV пов'язують з ДАП, акцепттором в яких виступає натрій Na_{Cd} . Наступний пік з енергією $E_i = 1,525$ eV скоріше за все є фононним повторення попереднього піку (e-A)-LO [161].

Лінія ФЛ з енергією $E_i = 1,497$ eV спостерігалася у роботі [166], де вивчалися монокристалічні зразки CdTe леговані методом іонної імплантації різними домішками. Оскільки ця лінія з'являлася тільки у зразках легованих киснем автори пов'язують її з присутністю саме цієї домішки. Інші автори пояснюють цю лінію переходами електронів між зоною провідності та рівнем обумовленим акцепторною домішкою заміщення $Ag_{Cd} (E_v + 0,107$ eV) [167] або власним дефектом $V_{Cd}^{-2} (E_v + 0,111$ eV) [167].

Широка полоса випромінювання яка в полікристалічних плівках CdTe спостерігалася при енергіях 1,45 eV була розділена нами на окремі піки. Відповідні енергетичні положення цих піків вказані на рис. 5.13.

Пік з енергією 1,476 eV, у роботах [154, 161, 165] зв'язують з протяжними дефектами - ДП та дислокаціями (так звана Y - лінія). У [158,

166] автори вважають, що Y – смугу при (1,46-1,48) еВ обумовлюють екситони локалізовані на протяжних дефектах, скоріше за все дислокаціях. В роботі [166] уточнюється, що цей пік пов'язаний з рекомбінацією екситону локалізованого на Cd-дислокаціях, що ковзають. З метою більш точного встановлення природи вказаного піка автори [153] досліджували люмінесценцію деформованих монокристалів CdTe. В результаті вдалося з'ясувати, що пік з $E_i=1,476$ еВ, зв'язаний все ж не з Cd-дислокаціями, а з електронними станами 60-градусних Te(g)-дислокацій (α -дислокацій). Таким чином, більшість дослідників вважають, що відповідна лінія у спектрах обумовлена присутністю у матеріалі протяжних дефектів. Це дозволяє інтерпретувати її саме так.

Лінії з енергіями 1,453 еВ, 1,433 еВ та 1,413 еВ, які добре розрізняються у спектрах від епітаксціальних плівок CdTe/BaF₂, дуже нагадують 1LO, 2LO, 3LO повторення піку з $E_i=(1,473-1,476)$ еВ. Однак різниця енергій цих ліній ($\Delta E=0,0200$ еВ) відрізняється від енергії повздовжніх оптичних фононів у CdTe, яка складає, як вже вказувалося, 0,0212 еВ. Це утруднює однозначну інтерпретацію відповідних піків. В той же час подібну серію ліній з LO структурою та різницею енергій між ними 0,0200 еВ в інтервалі $\Delta E=(1,39-1,45)$ еВ спостерігали також автори [162]. Вони, вивчали полікристалічні плівки CdTe, осаджені вакуумним випаровуванням при $T_s = (723-823)$ К на скляні та алюмінієві підкладки.

В [155] де досліджувалися нелеговані та леговані донорними домішками (Al, In) монокристали CdTe також спостерігалася смуга люмінесценції в інтервалі енергій $\Delta E=(1,380 - 1,455)$ еВ, яка складалася з чотирьох ліній з LO структурою. Автори пов'язують її з переходом електронів між ДАП та їх фононними повтореннями. Нарешті у роботі [144, 158] широкий пік з енергією 1,46 еВ автори інтерпретують як пов'язаний з екситонами локалізованими на протяжних дефектах, ймовірно дислокаціях (Y -лінія). Лінії з енергіями 1,455 еВ, 1,435 еВ та 1,415 еВ, спостерігалися також у роботі [159], де досліджувалися полікристалічні плівки CdTe

отримані газотранспортним методом.

Як ми бачимо більшість авторів сходяться на думці, що серія ліній в інтервалі енергій $\Delta E=(1,413-1,476)$ еВ пов'язана з протяжними дефектами, скоріш за все дислокаціями, а її інтенсивність згідно з [159] може виступати як мірило кількості цих дефектів у матеріалі.

Слід відзначити, що для полікристалічних плівок (рис. 5.13 а) LO структура смуги пов'язаної з протяжними дефектами при енергіях $\sim 1,45$ еВ практично не виявлялася, що може бути обумовлено накладанням на цей спектр додаткових ліній іншого походження.

У цій же області енергій спостерігаються лінії пов'язані з присутністю у матеріалі дефектних комплексів (А-центрів), які можна розглядати як частковий випадок ДАП. Згідно з [161, 167] А- центри $(V_{Cd}^{2-} - D^+)^-$, де донором виступає хлор, дають лінію та її фононні повторення (LO - повторення) з енергіями 1,454, 1,433, 1,412, 1,391, 1,370, 1,349 та 1,328 еВ. Однак, як можна побачити з рис. 5.13, ця смуга зміщена відносно тієї що спостерігалася нами експериментально, тому навряд чи особливості спектрів люмінесценції досліджених плівок CdTe можна пояснити саме цими комплексами. Більш вузьку смугу з піками при енергіях 1,458, 1,437, 1,417 та 1,401 еВ дає А-центр, де донором виступає Іn. Ця смуга краще співпадає з тією, що спостерігається експериментально, але все ж зсунута відносно неї. Крім того важко пояснити, чому А-комплекс спостерігається в полікристалічних плівках і не спостерігається в монокристалічних, адже вони отримані з однакової шихти. Таким чином інтерпретація широкої смуги в області енергій $\Delta E=(1,413-1,4760)$ еВ, як обумовленої протяжними дефектами є більш аргументованою.

Нами спостерігалася зміна інтенсивності смуги пов'язаної з протяжними дефектами ($\sim 1,45$ еВ) при зміні умов конденсації полікристалічних зразків. Як видно з рисунку 5.13 при збільшенні температури підкладки від 473 К до 623 К інтенсивність цієї смуги спочатку зменшується, а потім при подальшому збільшенні температури починає зростати. Отримані

результати добре корелюють з даними досліджень субструктури плівок CdTe (глава 3), які свідчать про покращення структурної якості (зменшення концентрації дислокацій) об'єму кристалітів конденсатів при підвищенні температури підкладки до $T_s=623$ К, з подальшим її погіршенням при зростанні температури вище цієї межі.

При подальшому збільшенні температури підкладки ($T_s > 723$ К) відбувалося різке погіршення оптичних властивостей плівок CdTe, що проявляється у виникненні великої кількості додаткових піків на спектрах люмінесценції, які врешті-решт перетворюються у дзвіноподібні криві, які не можливо розділити на окремі лінії. Слід відзначити, що дослідження морфології плівок свідчать про подальше збільшення їх розмірів кристалітів у цій області температур. Однак, об'єм цих кристалітів, як ми бачимо з наведених результатів, стає високодефектним.

Результати інтерпретації піків у спектрах люмінесценції від плівок CdTe узагальнені у таблиці 5.3. Люмінесцентні дослідження високотемпературних конденсатів свідчать, як і у випадку плівок ZnTe, про їх високу оптичну якість.

3.2.3 Люмінісцентні властивості плівок CZT

Вимірювання спектрів низькотемпературної ФЛ [170-172] дозволяє визначити характер і положення енергетичних рівнів власних ТД, залишкових домішок, а також приблизну концентрацію дислокацій в напівпровідниковому матеріалі [173-174]. Це пов'язано з тим, що екситонні лінії дуже чутливі до присутності різних видів дефектів. Зазвичай інтенсивні лінії, викликані вільними та зв'язаними (локалізованими на дефекті) екситонами (ЗЕ) з'являються у спектрах низькотемпературної ФЛ напівпровідників високої оптичної якості. Відомо, що енергія збудження вільних і зв'язаних екситонів дещо менша, ніж енергія $3E_g$ напівпровідника. Слід зазначити, що енергія ЗЕ менша енергії вільного екситону на величину, рівну енергії зв'язку, яка залежить від природи домішки чи власного дефекту.

Таким чином, енергетичний стан ЗЕ визначає природу дефектів, що беруть участь у формуванні екситонних комплексів. У разі напівпровідникових розчинів відбуваються локальні зміни потенційного кристалічного поля, викликані випадковим розподілом компонентного складу матеріалу [175-177]. Екситонні стани можуть локалізуватися на цих флуктуаціях. Це відбувається через локалізацію або екситона в цілому або дірки зв'язаної з електроном кулонівською взаємодією. Останній випадок може мати місце для кристалів CdTe, оскільки ефективна маса дірки в десять разів вища, ніж ефективна маса електрона. В результаті виникають низькоенергетичні хвости густини екситонних станів [178, 179]. При низьких температурах, локалізовані екситони займають найнижчий енергетичний стан на цих хвостах. Коли температура піднімається локалізовані екситони збуджуються до більш високого енергетичного стану. Слід зазначити, що енергетичне положення локалізованих екситонів зміщене в низькоенергетичну область відносно енергії вільних екситонів на величину, що відповідає енергії близькій до напівширини розподілу локалізованих екситонів на половині максимуму (FWHM). З огляду на те, що енергія зв'язку вільних екситонів для CdTe і ZnTe відповідає ~ 10 MeV, можна визначити ширину ЗЗ матеріалу кристалів або плівок.

Таким чином, у напівпровідникових твердих розчинах екситони локалізовані як поблизу точкових дефектів так і флуктуацій, що відображають неоднорідність складу матеріалу. Вільні та локалізовані екситони досить часто спостерігаються в спектрах низькотемпературної ФЛ напівпровідникових матеріалів і їх прояв досить добре вивчений для об'ємних кристалів сполук A_2B_6 [180-182]. У той же час екситонні лінії у спектрах від тонких і товстих напівпровідникових плівок зазвичай ідентифікуються тільки як ліній, пов'язані з екситонами, зв'язаними на донорних чи акцепторних центрах. Таким чином, локалізація екситонів пов'язана з наявністю сильної неоднорідності в розподілі катіонів Cd і Zn на даний момент не розглядалася. Як результат, визначення ширини ЗЗ плівок напівпровідникових твердих розчинів при великій концентрації компонентів

за допомогою вимірювань спектрів ФЛ проводиться не зовсім вірно. Аналіз спектрів ФЛ твердих розчинів CZT, представлений нижче, враховує цей ефект.

Спектри ФЛ від досліджених плівок наведені на рис. 3.5. На рис. 3.6. наведені спектри, отримані при різних температурах, зразків S1 і S2. Зразок S1 відповідає товстій плівці CdTe, отриманій при тих же умовах росту, що і плівки CZT. Слід зазначити, що цей же телурид кадмію використовувався для осадження плівок твердих розчинів.

Електронно мікроскопічні знімки поверхні досліджених зразків наведені на рисунку 3.7. Структурний аналіз показав, що плівки мають полікристалічну структуру сфалеритної фази з середнім розміром зерен від 5,0 мкм до 8,0 мкм. Товщина плівок становила приблизно 30 мкм. Основні структурні та субструктурні характеристики зразків наведені у таблиці 3.4.

Аналіз наведеного на рис. 3.7 спектру ФЛ свідчить про інтенсивне екситонне випромінювання з енергією $E = 1,591$ еВ, обумовлене рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральному акцепторі (A^0X -лінія) утвореному за участю вакансій кадмію (V_{Cd}) [183]. Присутність цієї лінії у спектрі ФЛ свідчить про p -тип провідності зразка CdTe. Енергія даної лінії при різних температурах (4, 10, 20 і 40 К, відповідно) дорівнює 1,591 еВ, 1,591 еВ, 1,589 еВ та 1,587 еВ, що відображає температурну залежність ширини Σ матеріалу. Як уже вказувалося вище, ця енергія дорівнює енергетичному положенню ексітона A^0X (E_A^{ex}) плюс енергія його зв'язку з акцептором, яка для CdTe дорівнює ~ 5 меВ, при цьому енергія утворення вільного ексітона 10 меВ, звідси знайдемо енергію Σ матеріалу $E_g = E_A^{ex} + 15$ меВ [126]. Таким чином, енергетичний стан вільного ексітона в плівці CdTe лежить при 1,596 еВ, а ширина Σ матеріалу становить 1,606 еВ. Ці значення енергії збігаються з відповідними енергіями відомими для об'ємних кристалів CdTe. Наявність інтенсивної екситонної лінії вказує на досить гарну оптичну якість досліджених напівпровідникових плівок CdTe [184]. Слід зазначити, що форма розглянутої лінії практично симетрична. Однак її

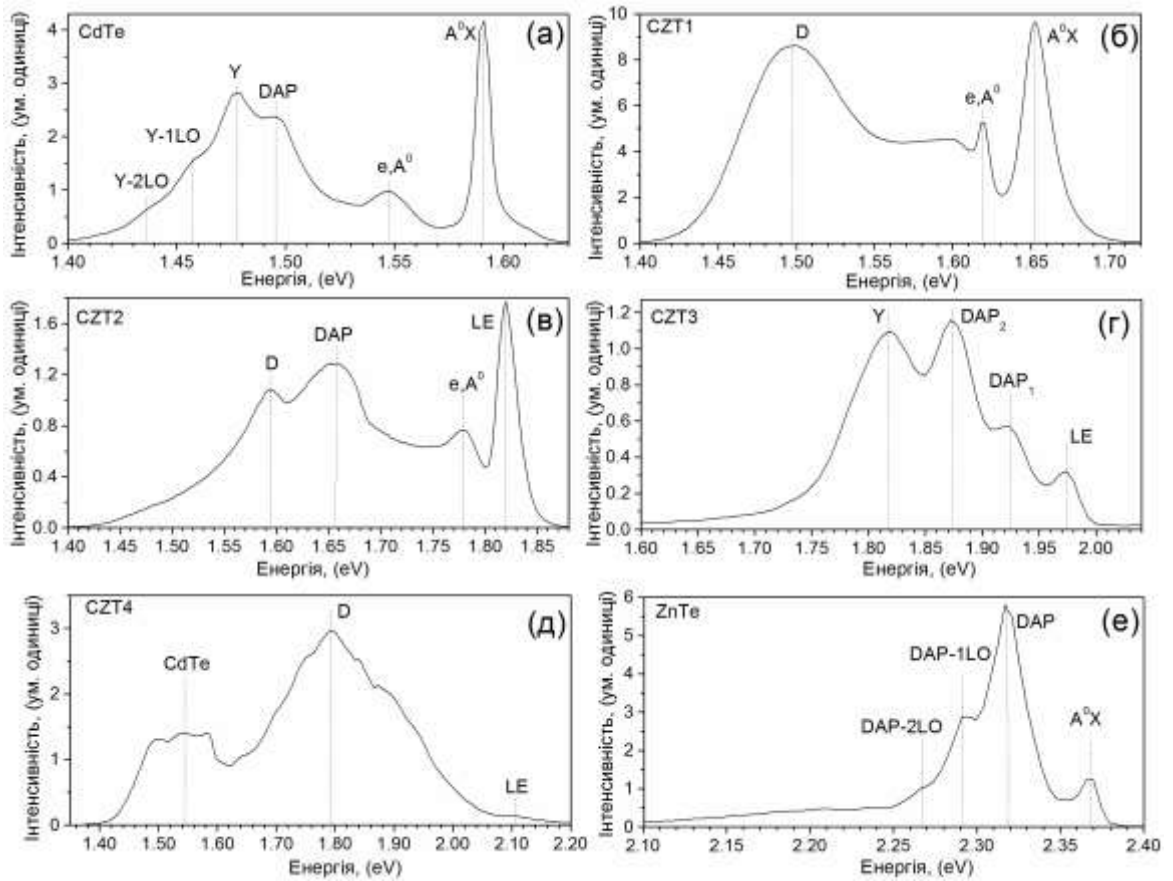


Рисунок 3.7 – Спектри ФЛ від плівок з різною концентрацією цинку ($T = 4$ K): S1 (а), S2(б), S3 (в), S4 (г), S5 (д), S6 (е)

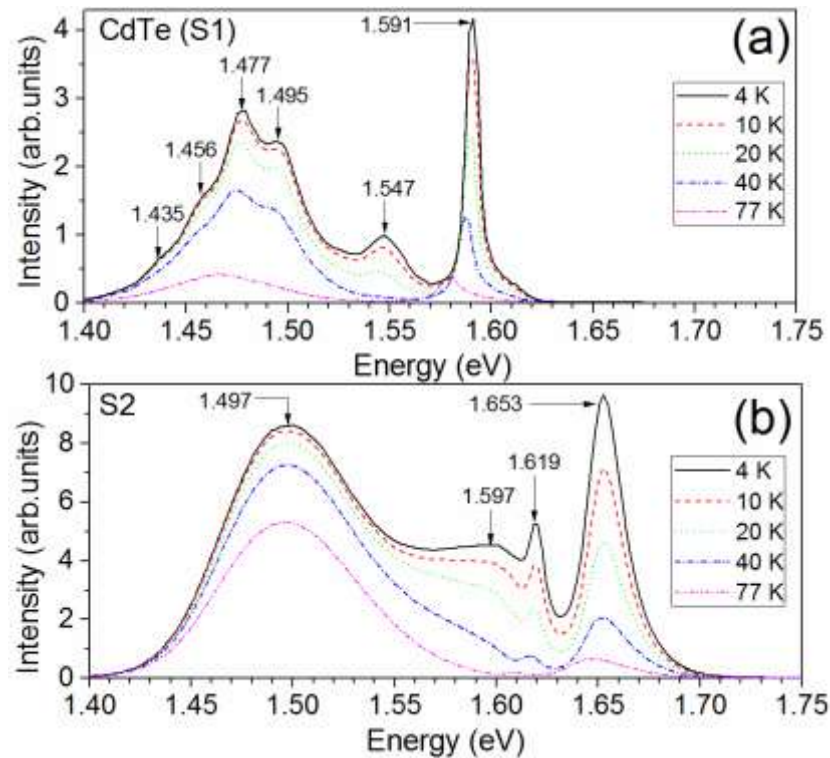


Рисунок 3.8 – Спектри ФЛ, зняті при різній температурі, від зразків S1 – CdTe (а), S2 – CZT (б)

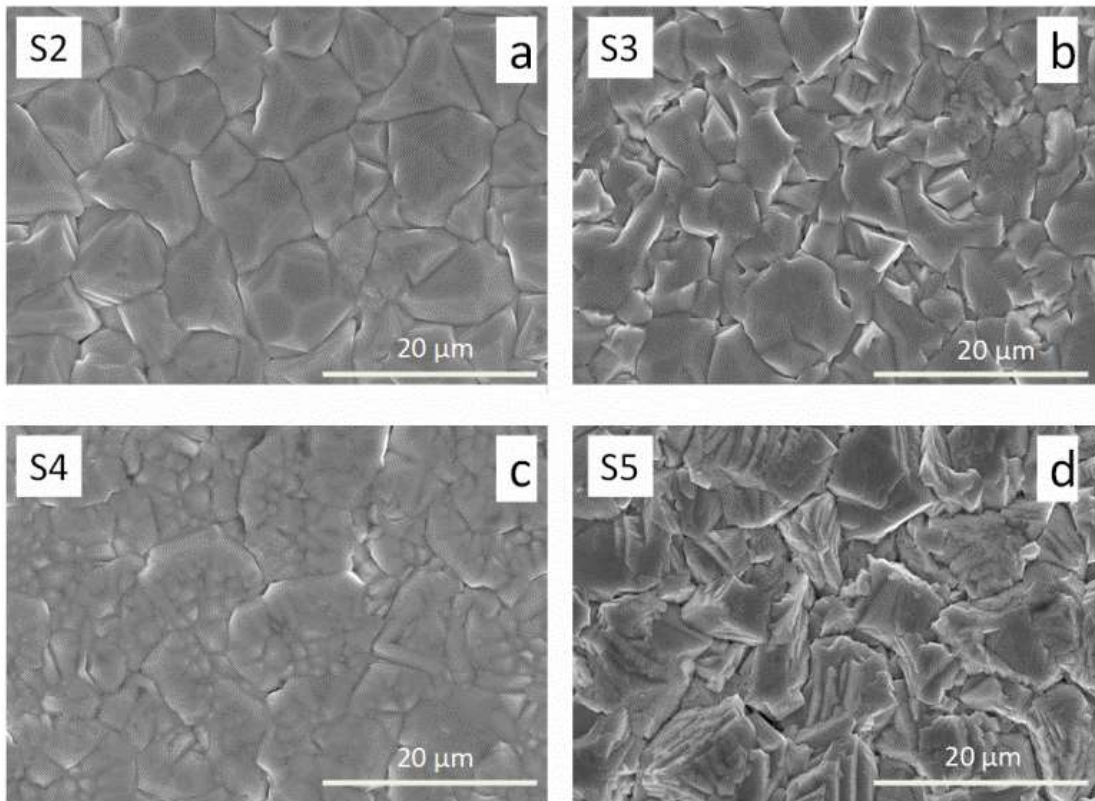


Рисунок 3.9 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні зразків: S2 (a), S3 (b), S4 (c), S5 (d)

високоенергетичне плече трохи зтягнуте в наслідок наявності невеликої емісії пов'язаної з вільним екситоном (X-лінія) і екситоном зв'язаним з нейтральним донором (D^0X лінія).

Полоса ФЛ у спектрі цього зразка при 1,547 еВ обумовлена рекомбінацією вільних електронів на акцепторних центрах ((e, A) – перехід) [185-186]. Знаючи енергію цієї лінії і значення $E_g(4,5\text{ K}) = 1,606\text{ eV}$ для CdTe, ми можемо визначити енергію акцепторного рівня. Згідно з [176] енергія цієї лінії може бути предсавлена наступним чином $E(e; A) = E_g - E_A + \xi kT$. Звідси, легко отримати енергію акцепторного центра, зв'язаного з (e, A) – переходом, а саме $E_A = 59\text{ meV}$. Це значення близьке до значення енергії залягання залишкової акцепторної домішки Li чи Na (58,0 meV і 58,7 meV, відповідно) [187]. Енергія екситонних комплексів з цими акцепторними домішками складає біля 1,589 еВ [187]. Це вказує на те, що лінія A^0X складається з декількох ліній, що перекриваються. Судячи з усього

інтенсивність цієї лінії в основному визначається емісією комплексу який включає вакансію кадмію.

Широка полоса випромінювання при 1,495 eV може бути обумовлена рекомбінацією ДАП с участю комплексів ($V_{Cd} - D$), де D залишковий донор (атоми металів III чи VII групи). Різниця між шириною ЗЗ матеріалу $E_g = 1,606$ eV ($T = 4,5$ K) і положенням цього піку дорівнює 111 меВ в то й же час енергія мілконого донора в CdTe дорівнює 14 меВ [188]. Використовуючи ці параметри аналогічно [176], ми знайшли енергію акцепторного центра, що приймає участь у випромінюванні пов'язаному з ДАП, а саме 117 меВ. Ця енергія близька до енергії акцепторного центра Ag (107 меВ) [187]. Друга інтенсивна полоса спектру ФЛ створена 1LO- і 2LO-фононними повтореннями піку 1,477 eV які мають енергії 1,456 eV і 1,435 eV відповідно. Звідси зрозуміло, що енергія фонона LO у матеріалі складає 21 меВ. Згідно з [189-192] полоса ФЛ при енергії 1,477 eV пов'язана з Y центром, який відповідає екситонам, зв'язаним на дислокаціях ковзання. Таким чином, інтенсивність полоси Y може бути використана як індикатор присутності у плівках CdTe дислокацій.

У спектрі ФЛ плівок твердого розчину CZT (зразок S₂), який представлений на рис. 3.10 б, спостерігається інтенсивна лінія випромінювання екситонів при 1,653 eV. Ця лінія головним чином обумовлена рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральному акцепторі (A⁰X лінія). Потрібно відмітити, що ця лінія має високу енергетичну асиметрію, що може бути обумовлено перекриттям A⁰X лінії с лініями локалізованих екситонів, які на знаходяться в області більш високих енергій. Інша лінія з енергією 1,619 eV пов'язана з (e, A) переходом, де акцептором виступає вакансія кадмію, яка має енергію, що дорівнює 49 меВ. Напівширина цієї лінії менша, ніж спостерігалася для плівки CdTe. Ми вважаємо, що в останньому випадку участь в цих оптичних переходах приймають акцепторні домішки з іншими енергіями іонізації.

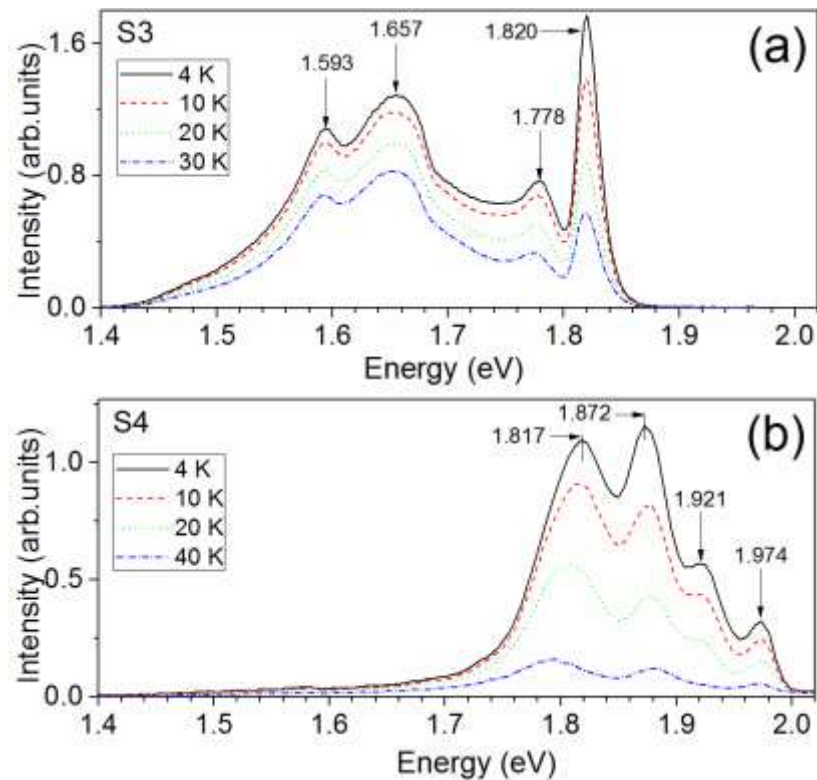


Рисунок 3.10 – Спектри ФЛ зняті при різній температурі від зразків S3 (а), S4 (б)

Це можуть бути такі залишкові домішки як Li, Na, N і P з енергіями активації 58,0, 58,7, 56,0 і 68,2 меВ [187]. Як видно з рис. 3.6 б 1LO-фононне повторення (E, A)-переходу спостерігається при 1,597 еВ. Інша дуже широка полоса ФЛ на спектрі при 1,497 еВ відповідає так званій D полосі.

Вона обумовлена присутністю точкових і протяжних дефектів типу дислокацій, а також присутністю мікронапруги у плівках [190, 193].

Слід зазначити, що її ширина на піввисоті дорівнює 24 МеВ, тобто практично збігається з аналогічним значенням отриманим для зразка S2 (23 меВ), хоча концентрація цинку у зразку S3 є суттєво вищою. Очевидно, що підвищення концентрації Zn вище $x=0,10$ призводить до збільшення внеску локалізованих екситонів, лінія яких стає домінуючою в екситонній області спектра. На нашу думку, ця екситонна лінія, яка є практично симетричною, в основному обумовлена рекомбінацією локалізованих екситонів. Енергія цієї лінії є температурно незалежною в інтервалі температур $T=4,5-40$ К. У той же час, ширина 33 CdTe зменшується в цій області температур приблизно на

4 меВ. Це відбувається через випромінювання при підвищенні температури локалізованих екситонів у збудженому стані. Таким чином, для зразка S3 емісія локалізованих екситонів домінує в спектрі ФЛ. Беручи до уваги величину енергії $1/2$ FWHM, яка дорівнює 12 МеВ для локалізованих екситонів ми припускаємо, що ширина 33 матеріалу зразка S3 складає 1,842 еВ.

Спектр ФЛ цього зразка також включає в себе три широкі смуги з енергіями 1,778, 1,657 і 1,593 еВ. Перша група може бути викликана переходами (e, A), де енергія акцептора дорівнює 64 меВ, тобто близька до енергії іонізації залишкових домішок (Li, Na і P) [187]. З іншого боку, ця група рівнів може бути результатом переходів за участю ДАП, які мають енергії іонізації 14 МеВ і 50 МеВ, відповідно. У цьому випадку, акцепторний центр обумовлений наявністю кадмієвих вакансій. Смуги ФЛ при 1,657 еВ і 1,593 еВ очевидно, відповідають випромінюванню DAP за участю A-центрів і D смугі, пов'язаної з наявністю дислокацій.

Як видно з рис. 3.8 б, спектр ФЛ зразка S4 зміщується в область більш високих енергій в порівнянні із зразком S3. Подібно зразку S3, високоенергетична лінія при енергії 1,974 еВ відповідає рекомбінація локалізованих екситонів і її енергія не залежить від температури. Зменшення інтенсивності ($A^\circ X$) – лінії і може бути викликана збільшенням рівня мікронапруги і зменшенням розмірів областей когерентного розсіювання у зразку S4. З огляду на значення енергії $1/2$ FWHM для цієї екситонної лінії (12 меВ) ми можемо визначити значення E_g матеріалу, яке для цього зразка дорівнює 1,996 еВ. Інша смуга ФЛ при 1,921 еВ, може бути викликана переходом (e, A) – за участю акцепторних центрів, які мають енергію 75 МеВ або, з більшою ймовірністю, рекомбінації ДАП з енергії 14 МеВ і 61 МеВ. Остання енергія близька до енергії акцепторних центрів, викликаних наявністю залишкових домішок, таких як Li або Na. Широкі смуги ФЛ при 1,872 еВ і 1,817 еВ відповідають DAP рекомбінації і емісії γ -діапазону, відповідно. Таким чином, очікується, що енергія акцепторних центрів

становить близько 110 MeV, що близько до енергії акцепторні центр Ag (107 MeV) [187].

На рис. 3.11 а наведений спектр ФЛ зразка S5, що містить найвищу концентрацію атомів цинку. Особливістю цього спектру є наявність випромінювання в спектральній області, яка дуже близька до тієї, що спостерігалася для плівки CdTe (зразок S1). Зокрема, лінія 1,585 eV дуже близька за енергією до (A°X)–лінії. Інша лінія при енергії 1,546 eV, може бути викликана переходом (e, A). В цьому випадку енергія акцептора дорівнює приблизно 60 MeV і практично збігається з енергією залягнення рівнів таких акцепторів як Li і Na. Випромінювання при 1,495 eV також збігається з рекомбінацією DAP з акцептором, який має енергією 111 MeV, аналогічну тій що спостерігалася у зразку S1. Розширення цих ліній зумовлене наявністю високої концентрації мікронапруги в досліджуваному зразку.

Це підтверджує дуже широка смуга у спектрі при 1,796 eV яка швидше за все, пов'язана з випромінюванням за участю різних внутрішніх дефектів, особливо дислокацій. В високо енергетичній області спектра спостерігається малоінтенсивна смуга ФЛ при енергії близько 2,100 eV. Ця смуга може бути визначена як сильно уширена лінія локалізованих екситонів. У цьому випадку напівширина лінії FWHM становить близько 40 MeV. Таким чином, ширина 33 матеріалу сильно збагаченого Zn (зразок S5) може дорівнювати приблизно 2,150 eV.

На рис. 3.11 b наведено спектр ФЛ зразка S6 (плівка ZnTe). Лінія з найбільшою енергією при 2,365 eV відповідає лінії A°X і пов'язана з екситонним комплексом, що містить як акцептор вакансію цинка [194]. Згідно з [194] енергетичний стан вільного екситона в плівках ZnTe відповідає енергії 2,384 eV. З огляду на енергію зв'язування вільного екситона (11 meV) можна визначити ширину 33 ZnTe, яка складає 2,395 eV. Найбільш інтенсивна лінія при енергії 2,317 eV викликана випромінюванням DAP і є

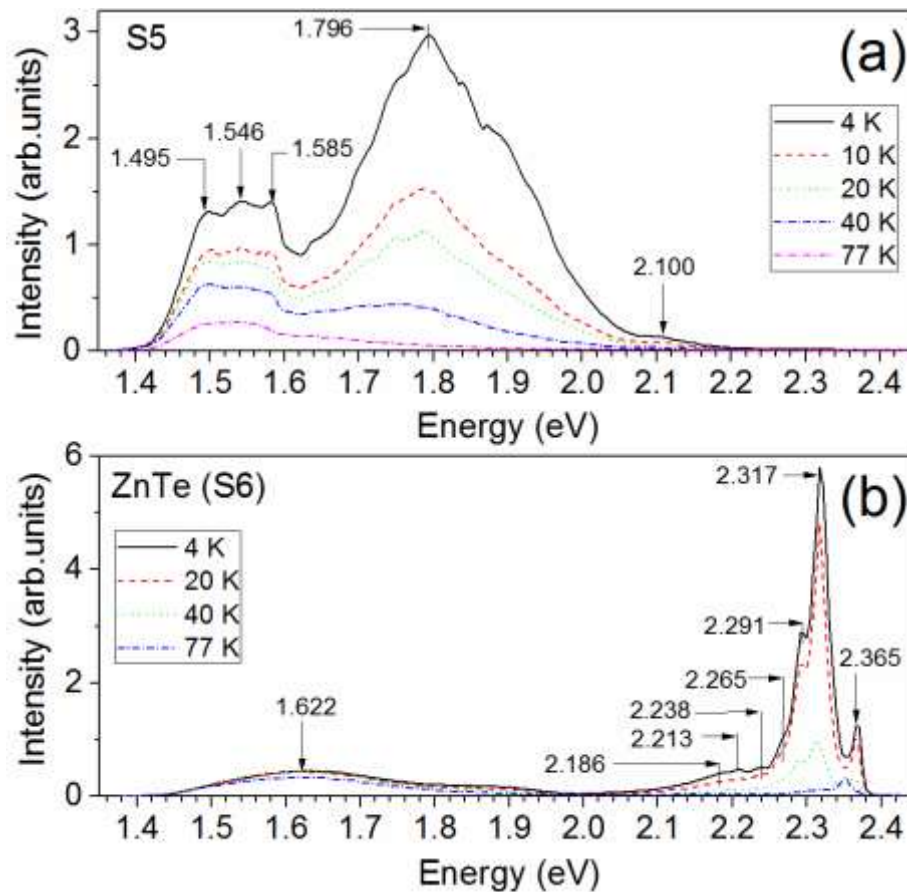


Рисунок 3.11 – Спектри ФЛ зразків: S5 (a), S6 (b)

нуль-фононою лінією. У цьому випадок, цей центр утворений донором Cl_{Te} з енергією іонізації 22 MeV і акцептором V_{Zn} з енергією іонізації 56 MeV [194]. Інші лінії, які спостерігаються у короткохвильовій області спектра при 2,291 eV, 2,265 eV, 2,238 eV, 2,213 eV і 2,186 eV обумовлені фононними повтореннями 1LO-, 2LO-, 3LO-, 4LO- і 5LO лінії 2,317 eV. Широка смуга при 1.622 eV обумовлена випромінюванням за участю глибокого домішкового центру.

На рис. 3.12 представлена концентраційна залежність ширини ЗЗ матеріалу досліджених плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Як видно з цього рисунку, E_g досліджених плівок апроксимується лінійною залежністю, яка може бути описана наступним рівнянням: $E_g(x) = 1,606 \text{ eV} + 0,79 x$.

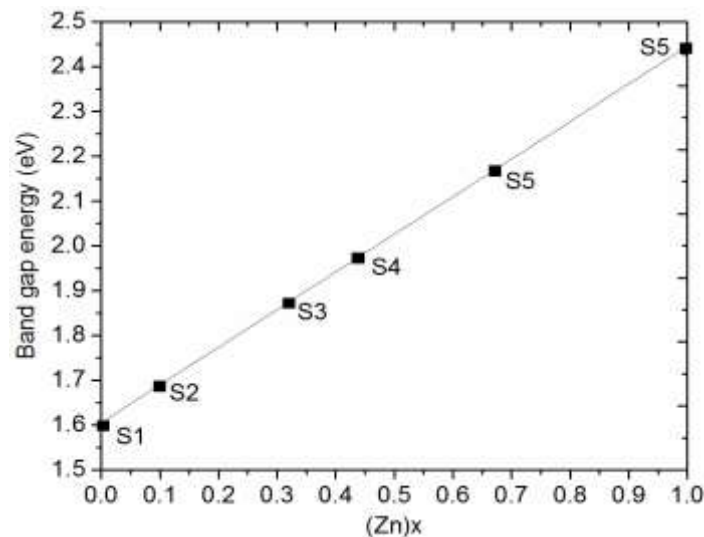


Рисунок 3.12 – Концентраційна залежність ширини $E_g(x)$ плівок твердих розчинів CZT

3.3 Раманівські спектри від плівок CZT

Дослідження плівок твердих розчинів CZT проводилося нами методом раманівської спектроскопії (рис. 3.13). Для достовірного аналізу отриманих результатів повинні бути обрані оптимальні умови (потужність і довжина хвилі збудження, час накопичення імпульсів) вимірювань, які забезпечують хорошу якість спектрів. При цьому високе відношення сигнал–шум досягається при резонансних умовах, коли енергія вихідних фотонів E_{in} близька до ширини E_g матеріалу [195-197]. Для кристалів CdTe і ZnTe при кімнатній температурі ця величина відповідає енергії 1,51 і 2,27 еВ, відповідно [185]. Наприклад, автори робіт [195, 197] пропонують використовувати енергію збуджуючого випромінювання, яка трохи вища E_g . Таким чином, у випадку використання методу Рамана для вивчення плівок CZT зі змінною концентрацією Zn [200], довжина хвилі лазерного збудження повинна зменшуватися при підвищенні концентрації Zn у твердому розчині. Тому, інфрачервоне (755 нм), червоне (647 нм) і зелене (514 нм) випромінювання були використані для дослідження зразків CdTe, CZT і ZnTe відповідно. Слід зазначити, що при резонансних умовах можна чекати високого фону люмінесценції у спектрах. Підвищений фон робить аналіз

спектрів більш складним [198-199], і може привести до переповнення детектору.

Резонансні умови також спостерігається, якщо енергія збуджуючого випромінювання E_{in} близька до ширини Γ матеріалу з урахуванням спин-орбітального відщеплення енергії $E_g + \Delta$ [202] (при кімнатній температурі для CdTe $E_g + \Delta = 2,41$ eV [200]), або, якщо для енергії збуджуючого фотона виконується наступна умова ($E_{in} - h\omega_{LO} = E_g + \Delta$) ($h\omega_{LO} = 21,2$ меВ для CdTe при температурі 2 К [202]), де $h\omega_{LO}$ енергія фонона у матеріалі.

Дуже важливо при зніманні уникнути локального перегріву матеріалу, що може призвести до неправильної інтерпретації отриманих результатів. Відомо, що збудження зеленим світлом з високою енергією часто використовується для раманівського дослідження зразків CdTe і CZT з низькою концентрацією Zn [201-203]. Енергія зеленого або синього випромінювання набагато вища, ніж ширина Γ CdTe або твердого розчину CZT з малим вмістом Zn і, отже, відбувається сильне поглинання збуджуючого випромінювання. У цьому випадку, глибина поглинання випромінювання зеленої частини спектра для CdTe і ZnTe складає всього 200 і 400 нм, відповідно [201]. Таким чином, таке світло поглинається в тонкому приповерхневому шарі плівки, що може привести до локального нагрівання матеріалу з подальшим збагаченням його поверхні Te, навіть при низькій потужності лазера збудження [201, 204-205]. Тому нами для визначення положення мод обумовлених Te, з використанням трьох доступних довжин хвилі збуджуючого випромінювання, був досліджений еталонний кристал телуру (рис. 3.13).

Як видно з рисунку були отримані хороші спектри при використанні випромінювання усіх трьох довжин хвилі навіть при малій потужності збудження і малому часі накопичення. Слід зазначити, що час накопичення імпульсів 20 сек був однаковим для всіх випадків в той час як густина потужності збудження становила 67,8 і 6 Вт/см² для лазерів з довжиною хвилі 514, 633 і 785 нм відповідно. Виміряні раманівські спектри

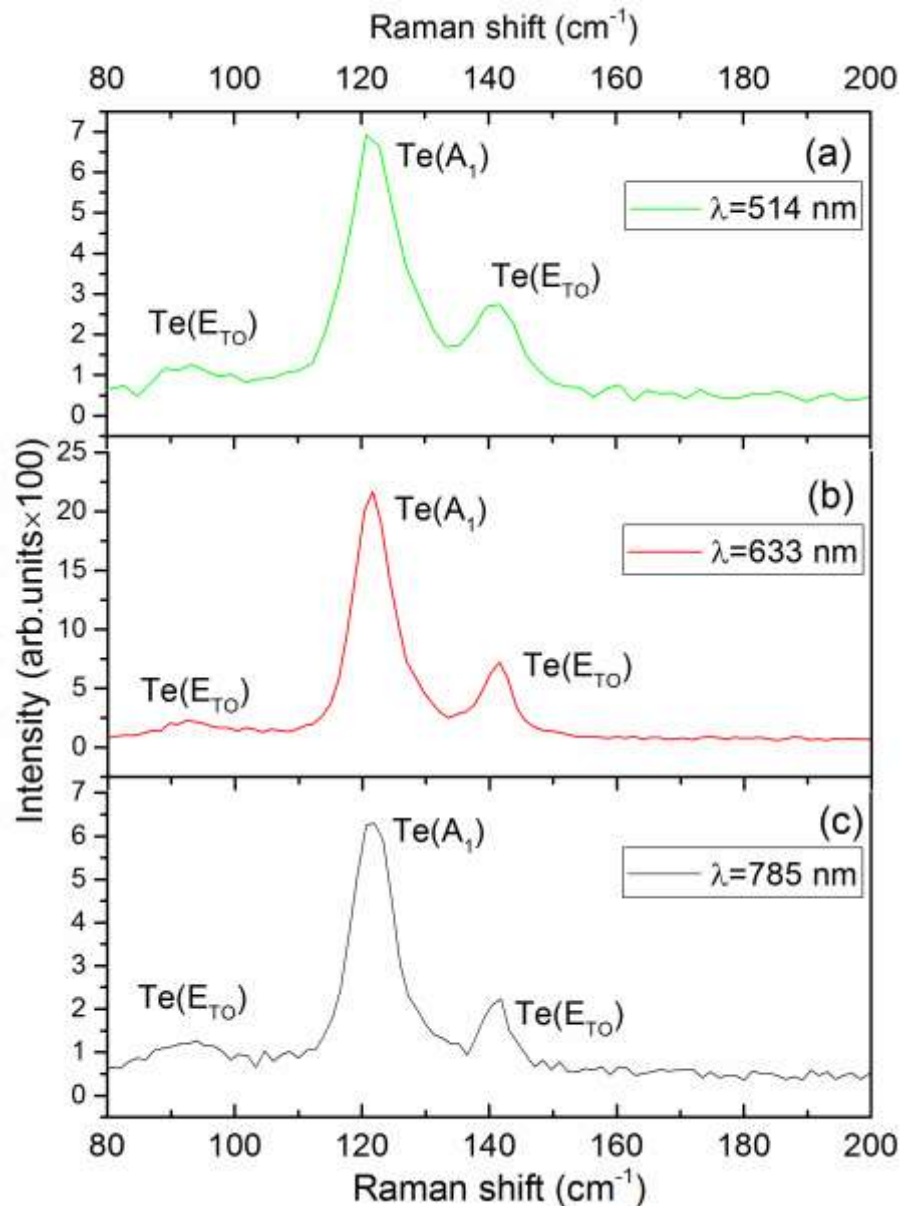


Рисунок 3.13 – Раманівські спектри кристалу телура отримані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 514, 633 і 785 нм

кристала Te (рис. 3.13) містять три типових піка, обумовлених фононами з симетрією A_1 при 123 cm^{-1} і E_{TO} моди при 95 і 143 cm^{-1} [202].

Крім того, для визначення оптимальних умов вимірювання чистого CdTe для збудження плівок теж використовувалися три різних лазери. Відповідні спектри представлені на рис. 3.13. Встановлено, що спектри зразка CdTe (рис. 3.13 а), які отримані при таких умовах: 1200 с, 514 нм ($E=2,41$ еВ) і $33,9 \text{ Вт/см}^2$ містять тільки моди, що належать цій речовині, а саме TO_1 моду при частоті 141 cm^{-1} , а також моду LO_1 при $166,5 \text{ cm}^{-1}$ і її

фононні повторення $1LO_1$ і $2LO_1$ при 330 і 500 см^{-1} , відповідно [185, 195, 199, 202, 206]. Слід зазначити, що правила відбору для цинкової обманки з орієнтацією кристала (111) дозволяють наявність у полікристалічних плівках моди TO_1 [202]. На відміну від цього для кристалів з орієнтацією (100) ця мода заборонена [195, 202]. Енергія збудження $2,41\text{ еВ}$ задовольняє резонансним умовам збудження з урахуванням спин-орбітального відщеплення $33 E_g + \Delta = 2,41\text{ еВ}$, як згадувалося вище. Проте, в цьому випадку спостерігалися, тільки мода $1LO_1$ і її слабке $2LO_1$ повторення, в той час як спектри резонансного раманівського випромінювання як правило, включають в себе моди більш високого порядку [199]. Крім того, отриманий спектр був досить шумний, що може вказувати на відсутність резонансного посилення сигналу. Спроба поліпшити якість спектру за рахунок збільшення потужності лазерного випромінювання до 678 Вт/см^2 призвела до виникнення сильних за інтенсивністю мод A_1 і E_{TO} , пов'язаних з телуrom. Тут моду TO_1 пов'язану з CdTe не можливо було надійно ідентифікувати через надмірну близькість за частотою до E_{TO} лінії Te. Ми припускаємо, що виникнення сильних мод телуру обумовлено локальним нагріванням поверхні зразка, як це було показано в роботах [201, 204-205]. Це припущення було підтверджено вимірюванням спектрів при збудженні світлом довжиною хвилі 633 нм . Як видно з рис. 3.14 b, ці раманівські спектри включають в себе тільки LO_1 і TO_1 моди пов'язані з CdTe. У цьому випадку вимірювання проводилися при низькій потужності випромінювання збудження $3,44\text{ Вт/см}^2$ і часі накопичення 20 с , що практично виключало локальний нагрів матеріалу.

Спектр з найкращим відношенням сигнал-шум наведений на рис. 3.13 с. Цей спектр був отриманий з використанням випромінювання збудження з довжиною хвилі 785 нм ($E = 1,579\text{ еВ}$). Як і у випадку вимірювань на довжині хвилі 633 нм , час накопичення сигналу складав 20 с , в той час як потужність лазера була меншою – $0,67\text{ Вт/см}^2$. Використання енергії збудження близької до ширини 33 матеріалу дозволило отримати резонансний раманівський спектр. Зокрема, на ньому були зареєстровані

фононні повторення $1LO_1$, $2LO_1$ і $3LO_1$ CdTe (рис. 3.13 с). Таким чином, вивчення спектрів чистого CdTe и плівок твердого розчину з $x = 0,10$, значення E_g якого при кімнатній температурі становить приблизно 1,57 eV [207] потребує застосування випромінювання збудження з енергією $E=1,579$ eV для резонансного посилення сигналу. У той же час, випромінювання з довжиною хвилі 633 нм ($E=1,958$ eV) більше підходить для вивчення більш широкозонних зразків CZT2, CZT3, CZT4 і ZnTe. Для цих вимірювань ми використовували малий час накопичення сигналу 20 с і низьку потужність випромінювання збудження $0,67$ Вт/см² і $0,60$ Вт/см² для червоного і ІК-світла, відповідно.

Результати вимірювань зразків CZT1–CZT4 з використанням згадані вище лазерного випромінювання представлені на рис. 3.14.

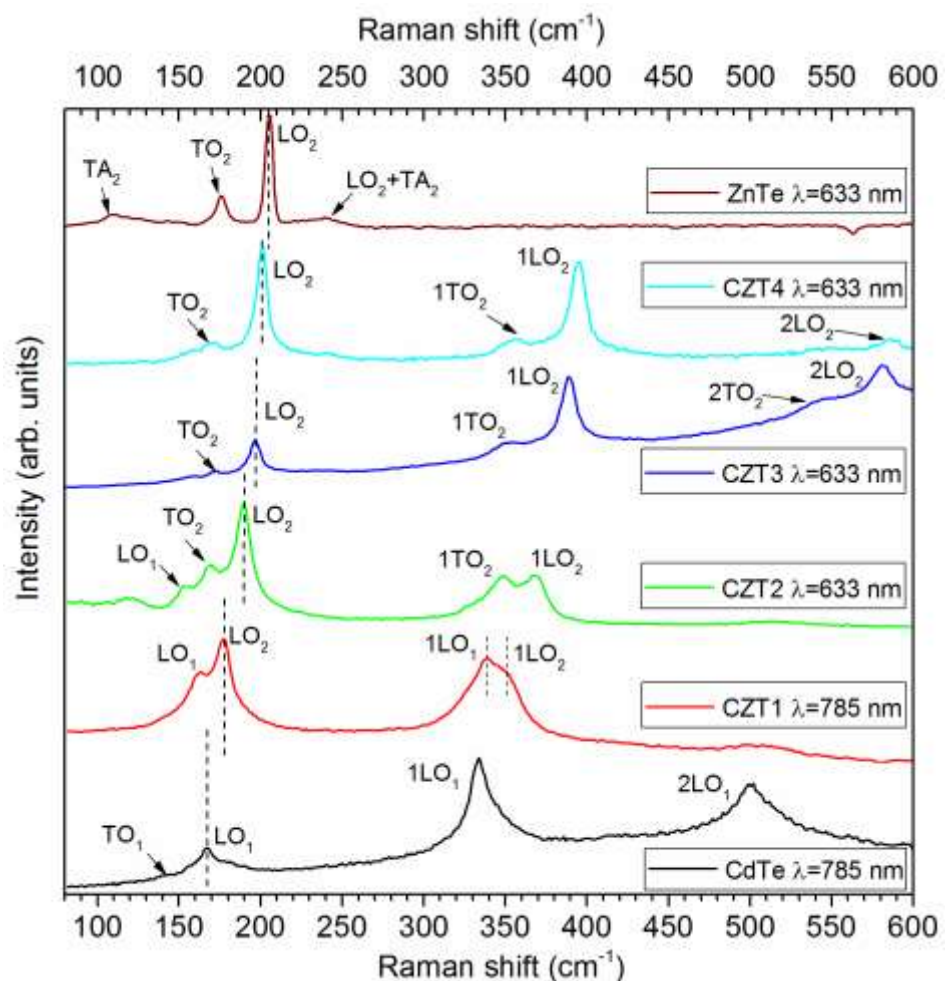


Рисунок 3.14 – Раманівські спектри плівок отримані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 633 (785) нм

Згідно робіт [195, 208-210] позиції мод ZnTe і CdTe в раманівських спектрах CZT зміщуються по відношенню до положення чистих сполук в залежності від концентрації Zn. Зокрема, мода LO_1 CdTe зазнає зміщення у область більших частот порівняно з положенням цієї моди для чистого CdTe (167 cm^{-1}), в той час як моди TO_1 CdTe , LO_2 і TO_2 зазнають зміщення у область менших частот [209]. В цілому така тенденція спостерігалася у всьому дослідженні.

Як видно з рис. 3.14 спектр зразка CZT1 містить два піки при 162 і 178 cm^{-1} , які були ідентифіковані нами як моди LO_1 CdTe і LO_1 ZnTe відповідно, а також їх фононні повторення 1LO_1 і 1LO_2 . Таким чином, раманівський спектр зразка CZT1 носить двох модну поведінку, аналогічну до тієї що описана у роботах [195, 197, 209]. Спектри зразків CZT2, CZT3 і CZT4 показують більше зміщення моди LO_2 відносно положення 206 cm^{-1} характерного для чистого ZnTe . Значення енергій піків, що відповідають моді LO_2 зразків наведені в таблиці 3.4. У спектрах раманівського розсіювання зразків CZT2–CZT4 багатих Zn з'являється пік низької інтенсивності, що належить моді TO_2 ZnTe , і положення цієї моди дещо зміщене у область меншої частоти. У той час як у спектрах раманівського випромінювання зразків CZT1 і CZT2 мода LO_1 зміщена відносно положення моди LO_1 CdTe у більш енергетичну область. Слід зазначити, що інтенсивності моди CdTe зменшуються зі збільшенням концентрації Zn. До того ж, мода LO_1 не спостерігається у спектрах зразків CZT3 і CZT4 багатих на Zn, і тільки спектр чистого телуриду кадмію містить слабкий TO_1 пік CdTe . Спектр зразка ZnTe містить домінуючий пік моди LO_2 і набагато менш інтенсивні піки які належать модам TO_2 (177 cm^{-1}), а також поперечній акустичній моді TA (109 cm^{-1}) і її комбінації з LO_2 модою при 241 cm^{-1} , тобто TA + LO_2 [212].

Для визначення концентрації цинку у зразках за даними раманівських спектрів нами була використана залежності положення моди LO_2 ZnTe від складу матеріалу, які були представлені у роботах [195, 209-210]. Було встановлено, що існує деяка невідповідність між положенням піку моди ZnTe у плівці чистого ZnTe , отриманій в даній роботі, та в роботі [210]. Це може

пояснюється тим, що на відміну від нашого дослідження, раманівські спектри в цій роботі вивчалися при низьких температурах. Проте відмічена невідповідність значно менша ніж та яка спостерігається при порівнянні наших результатів з роботою [210], тому для подальшого аналізу ми використовували залежність, що пов'язує положення піку моди LO_2 ZnTe від вмісту цинку x , яка була представлена в роботі [209].

Як видно з Рис. 3.15, для плівок CZT спостерігається деяка невідповідність частот виявлених мод з довідниковим даним. Так отримані значення частоти моди TO_1 (CdTe) є приблизно на 3 cm^{-1} більшими довідникових даних, а відхилення частоти моди LO_2 (ZnTe) зразків CZT2, CZT5, CZT6 від довідникових значень складає близько 3 cm^{-1} . Відхилення значень частот мод фононних коливань для полікристалічних плівок від даних, отриманих для монокристалів, може бути спричинене впливом мікронапружень кристалічної ґратки, аналогічно до робіт [213, 214], де досліджувалися матеріали з кристалічною структурою сфалерит. Проте в загальному випадку отримана для полікристалів залежність в цілому добре корелює з теорією оптичних фононних коливань у твердих розчинах CZT.

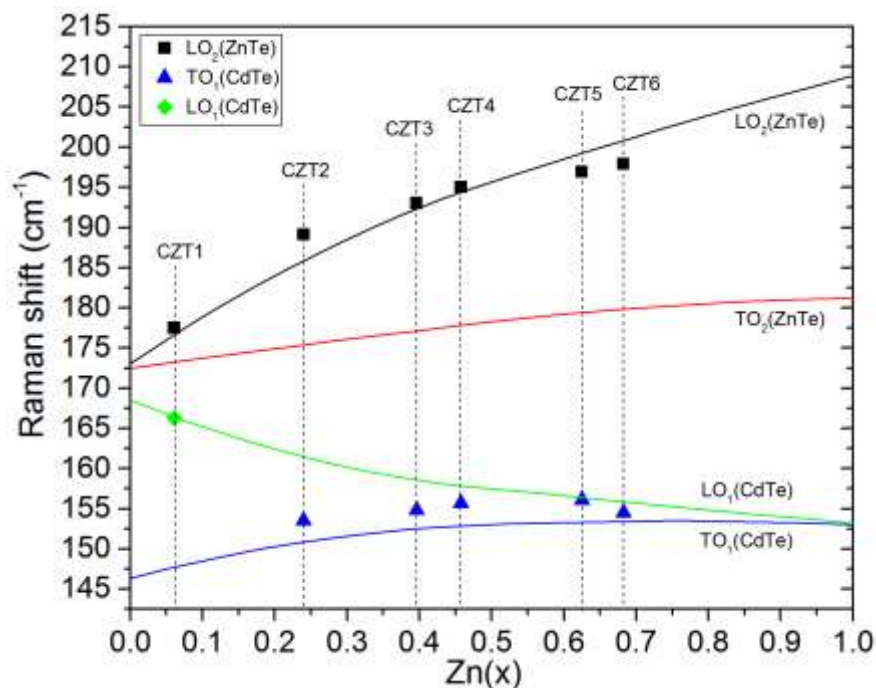


Рисунок 3.15 - Залежності CdTe і ZnTe-подібних мод від вмісту цинку. Суцільні лінії-довідкові дані [216], точки - експериментальні результати.

Значення x у досліджених зразках, отримані у відповідності до [215], наведені в таблиці 3.6. Як видно з таблиці, достатня відповідність між результатами, отриманими за допомогою раманівської спектроскопії та іншими методами спостерігається лише у випадку зразків CZT1 та CZT2.

Таблиця 3.6 – Деякі характеристики зразків, отримані методами XRD, ФЛ та раманівської спектроскопії

Зразок	Відношення CdTe до ZnTe у шихтіг (M_R)	Концентрація Zn (x)		XRD аналіз				E_g (4,5 K), eВ	Раманівське зміщення LO ₂ , cm ⁻¹
		XRD	EDS	Параметр ґратки, нм	FWHM (111), град	Розмір ОКР, нм	$\epsilon \times 10^{-3}$		
CdTe	–	0	–	0.6494	0.13	74.0	2.53	1.606	–
CZT1	8	0.10	0.13	0.6441	0.20	47.8	3.89	1.668	177.5
CZT2	4	0.32	0.40	0.6359	0.28	33.1	5.54	1.842	190.2
CZT3	3	0.44	0.49	0.6316	0.37	25.3	7.22	1.996	197.4
CZT4	2	0.67	0.64	0.6232	0.68	13.5	13.30	2.150	200.8
ZnTe	–	1	–	0.6110	0.10	99.2	1.78	2.395	205.6

З метою дослідження поверхневого розподілу домішки та можливості утворення включень вторинних фаз у плівках було проведено сканування поверхні зразків та їх поперечного перерізу методом мікро–Рамана. У якості величини, що досліджувалася, було обрано відношення (R_1) інтенсивності мод коливань CdTe (LO₁) та ZnTe (LO₂). Результати вимірювання розподілу параметра R_1 за поверхнею зразків наведені на рис. 3.16.

Як видно з рис. 3.17 а, в, д, є розподіл параметра R_1 за поверхнею зразків достатньо однорідний. Діапазон відхилень R_1 від середніх значень відносно невеликий та складає максимум 0,3 для зразка CZT2. Великих включень вторинних фаз в плівках не виявлено.

Зовсім інша картина розподілу спостерігалась при дослідженні поперечних перерізів плівок (рис. 3.17 б, г, е, ж). По–перше, діапазон відхилень R_1 від середніх значень тут значно збільшився. При цьому максимальні значення відхилень, що є близькими до 0,8, спостерігаються для зразків CZT2 та CZT4.

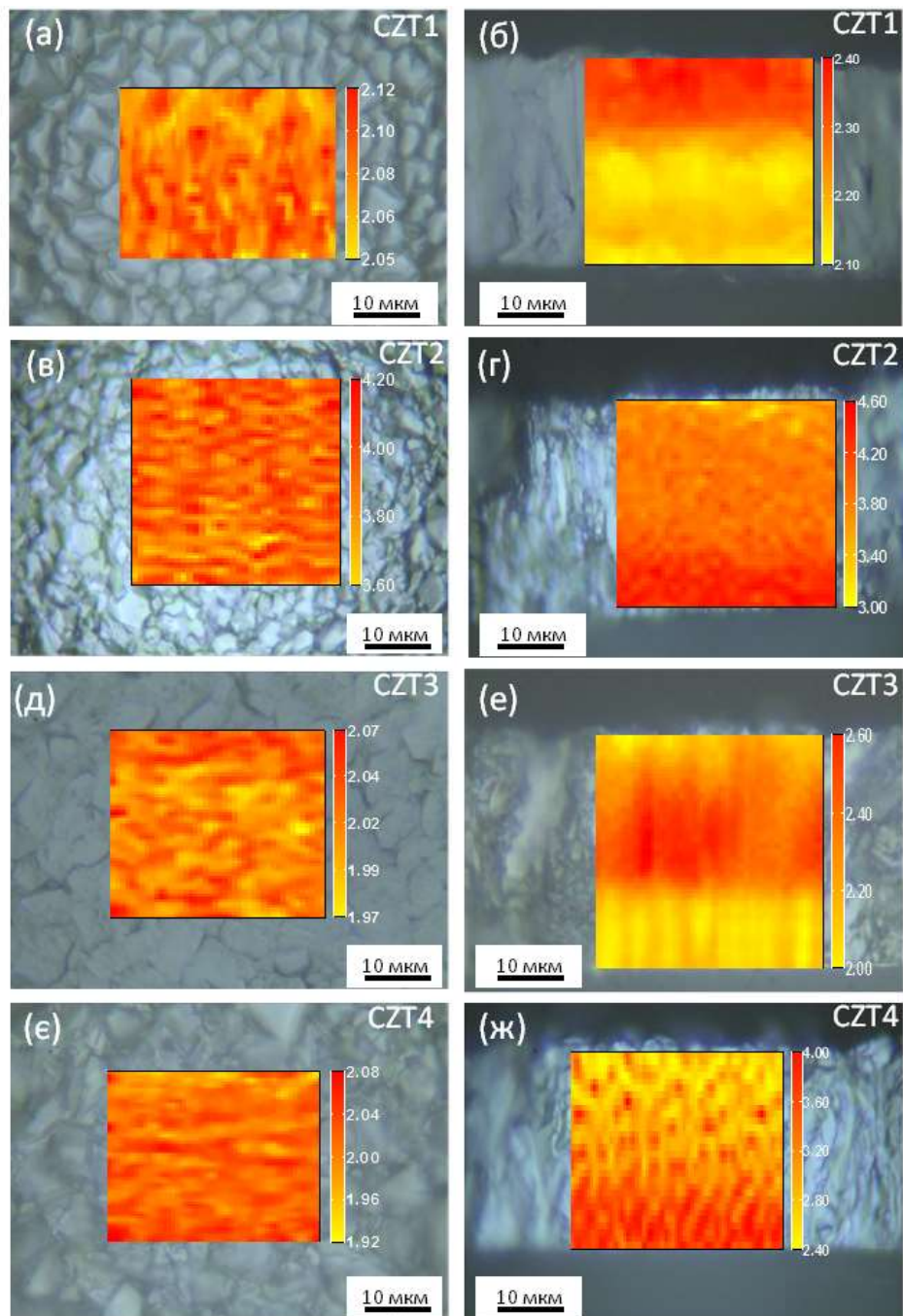


Рисунок 3.16 – Розподіл параметра R_1 по поверхні зразків: CZT1 (а), CZT2 (в), CZT3 (д), CZT4 (е). та їх поперечному перерізу: CZT1 (б), CZT2 (г), CZT3 (е), CZT4 (ж)

Крім того, для всіх зразків є характерним утворення зон з різними значеннями R_1 , що свідчить про нерівномірність розподілу концентрації Zn за товщиною плівки. Таким чином, з допомогою сканування поверхні та поперечного перерізу зразків методом мікро-Рамана встановлено, що отримані плівки мають достатньо хорошу фазову однорідність за поверхнею, тоді як за товщиною можливе утворення градієнту концентрації цинку.

3.4 Структурні та оптичні особливості полікристалічних плівок CdTe та СМТ

3.4.1 Морфологія поверхні та структура плівок CdTe та СМТ

В результаті структурних досліджень шарів CdTe та СМТ встановлено, що плівки осаджені на неорієнтовані підкладки при $T_s > 373$ К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки. При нижчих температурах конденсації отримати якісні плівки халькогенідів не вдалось. Механізм росту плівок CdTe та СМТ на неорієнтованих підкладках був подібний. Спочатку відбувалося утворення дрібнокристалічного перехідного шару біля підкладки з наступним конусоподібним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно їй. Було виявлено дві області режимів конденсації плівок, в яких їх механізм росту був подібний. При низьких температурах підкладки ріст відбувався пошарово, коли одні кристаліти утворювалися на стиках інших, при високих температурах підкладки шари утворювалися за стовпчастим механізмом.

Знімки поверхні тонких та товстих плівок CdTe та СМТ отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа представлені на рисунках 3.17-3.18. Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО та товщиною плівки. При зростанні T_s і товщини шару, зменшенні ΔT їх середній розмір в площині плівок зростав. При цьому для конденсатів отриманих в однакових умовах розмір кристалітів визначався також видом матеріалу, що випаровувався. Плівки СМТ мали дещо менший розмір зерен порівняно з плівками CdTe отриманими при подібних умовах конденсації.

На рис. 3.19 наведено фрактограму товстої плівки CdTe. Як видно з рисунку, товщина плівки є більшою 100 мкм, що відповідає вимогам до шарів плівкових детекторів. Одночасно розмір зерен у плівках отриманих в оптимальних умовах сягав $D=(40-50)$ мкм, що суттєво перевищує подвоєну

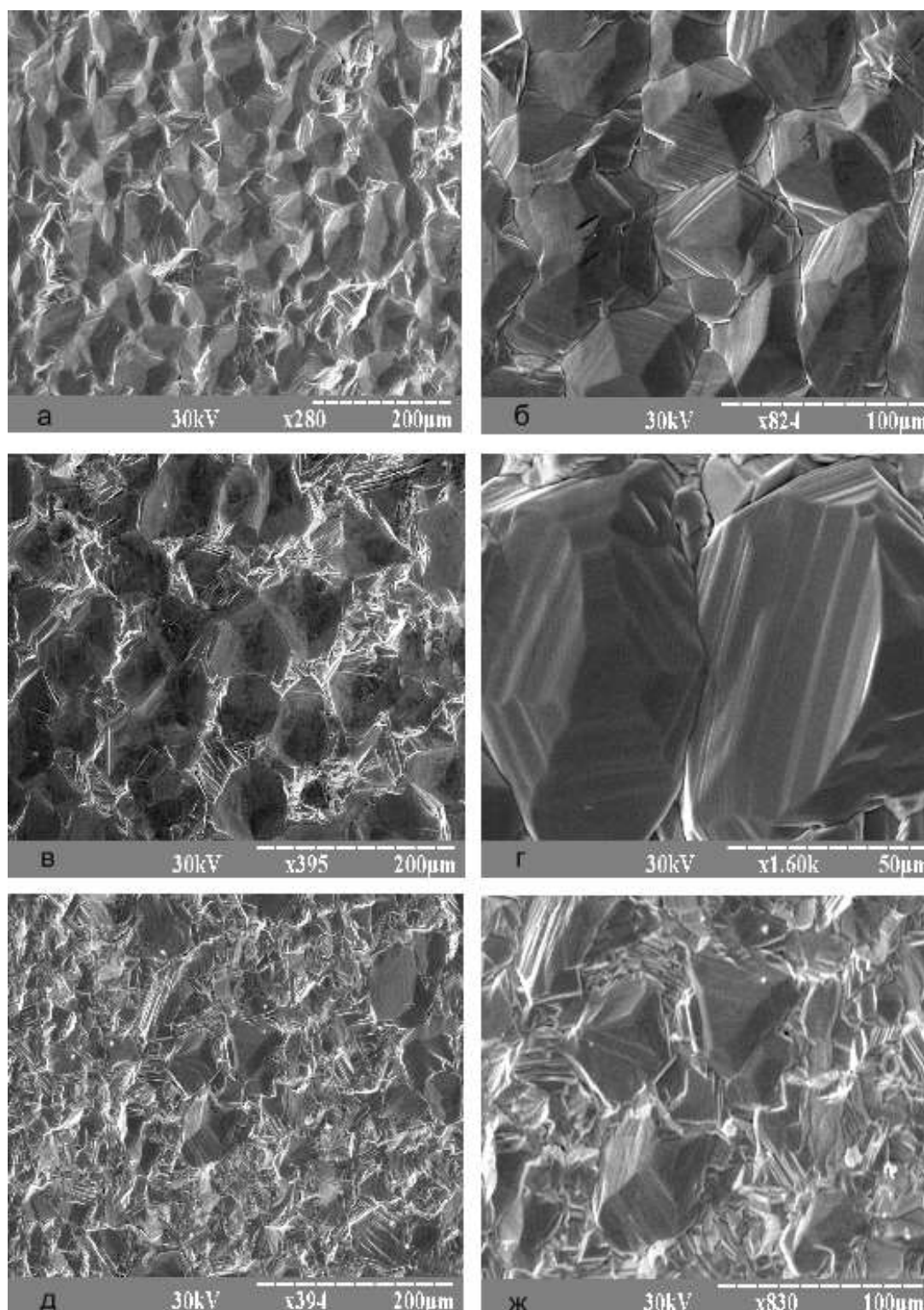


Рисунок 3.17 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні товстих ($d \sim 100$ мкм) плівок CdTe, отриманих на неорієнтуючих підкладках при різних режимах конденсації: $T_e = 893$ К; $T_s = 823$ (а,б); $T_s = 798$ (в,г); $T_s = 723$ К (д,ж)

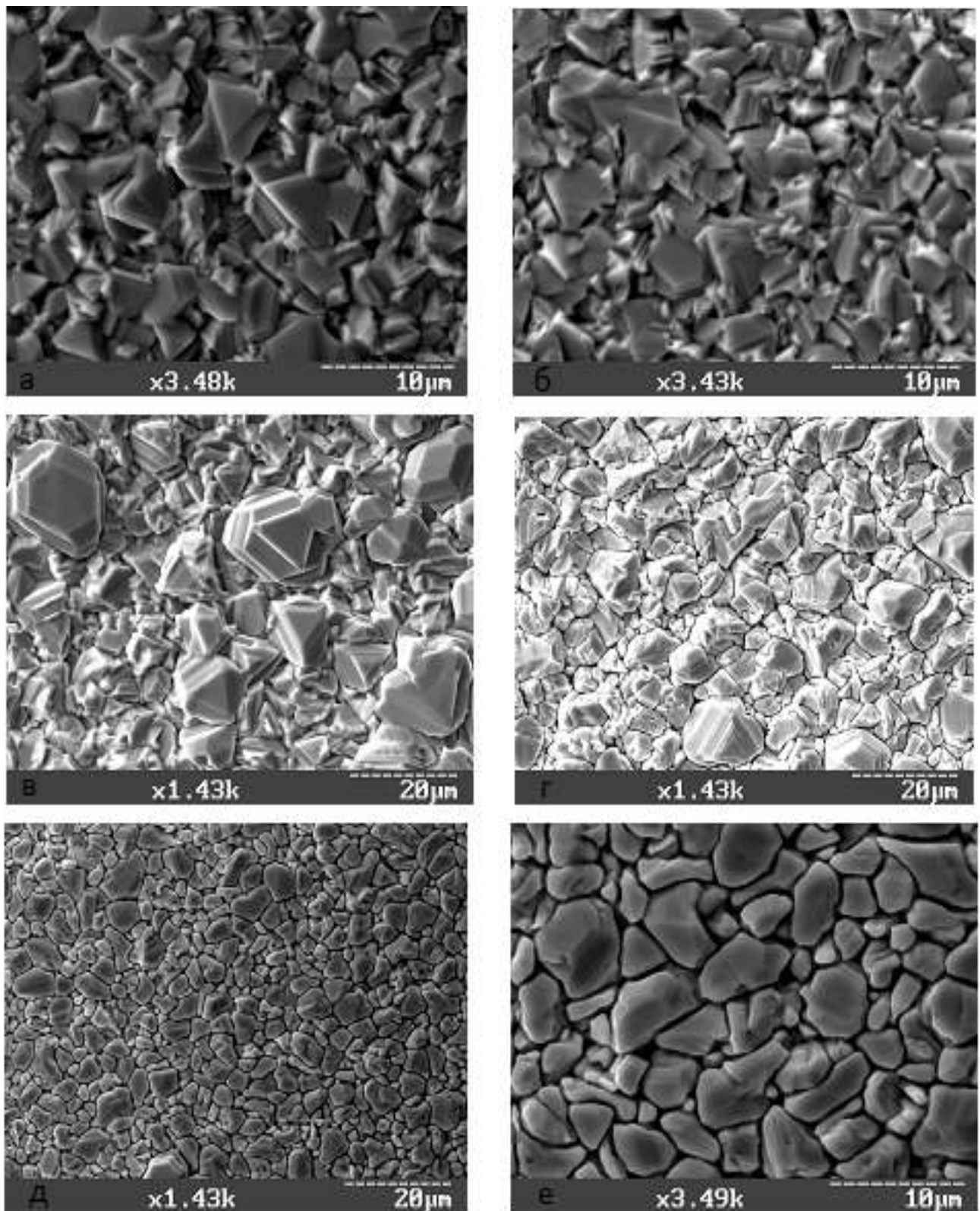


Рисунок 3.18 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок СМТ, отриманих на неорієнтуючих підкладках при різних режимах конденсації: $T_e=1023$ К, $T_s=798$ К (а, б), $T_e=1123$ К, $T_s=798$ К (в, г) $T_e=1073$ К, $T_s=723$ К (д, е)

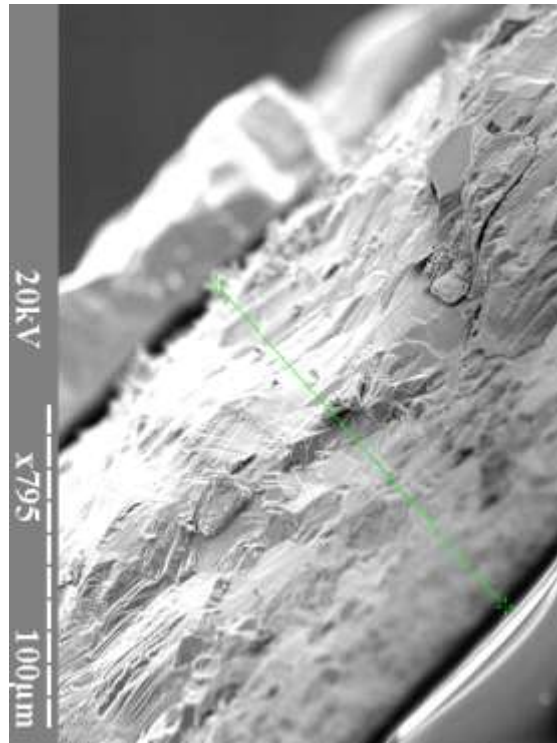


Рисунок 3.19 – Фрактограма товстої плівки CdTe, отриманої на неорієнтуючій підкладці ($d=138,5$ мкм)

дифузійну довжину носіїв заряду у плівках. Це свідчить про те, що втратами носіїв заряду, що виникають під дією опромінення, внаслідок їх рекомбінації на межах зерен можна знехтувати.

Як вже відзначалося, плівки СМТ мали менші розміри зерен ніж CdTe, однак при отриманні в оптимальних умовах їх розмір кристалітів перевищував (5-8) мкм при $d \sim 10$ мкм.

3.4.2 Фазовий склад та текстура конденсатів

Дані рентгендіфрактометричних досліджень плівок твердого розчину СМТ наведені на рис. 3.20. За результатами структурних досліджень було встановлено, що плівки отримані співвипаровуванням шихти CdTe та Mn при температурах підкладки $T_s < 773$ К відповідали твердому розчину СМТ з різним вмістом марганцю та кубічною структурою. В низькотемпературних конденсатах ($T_s \leq 573$ К) виявляються сліди гексагональної фази, хоча це є нехарактерним для нелегованих плівок CdTe, де така фаза утворюється при

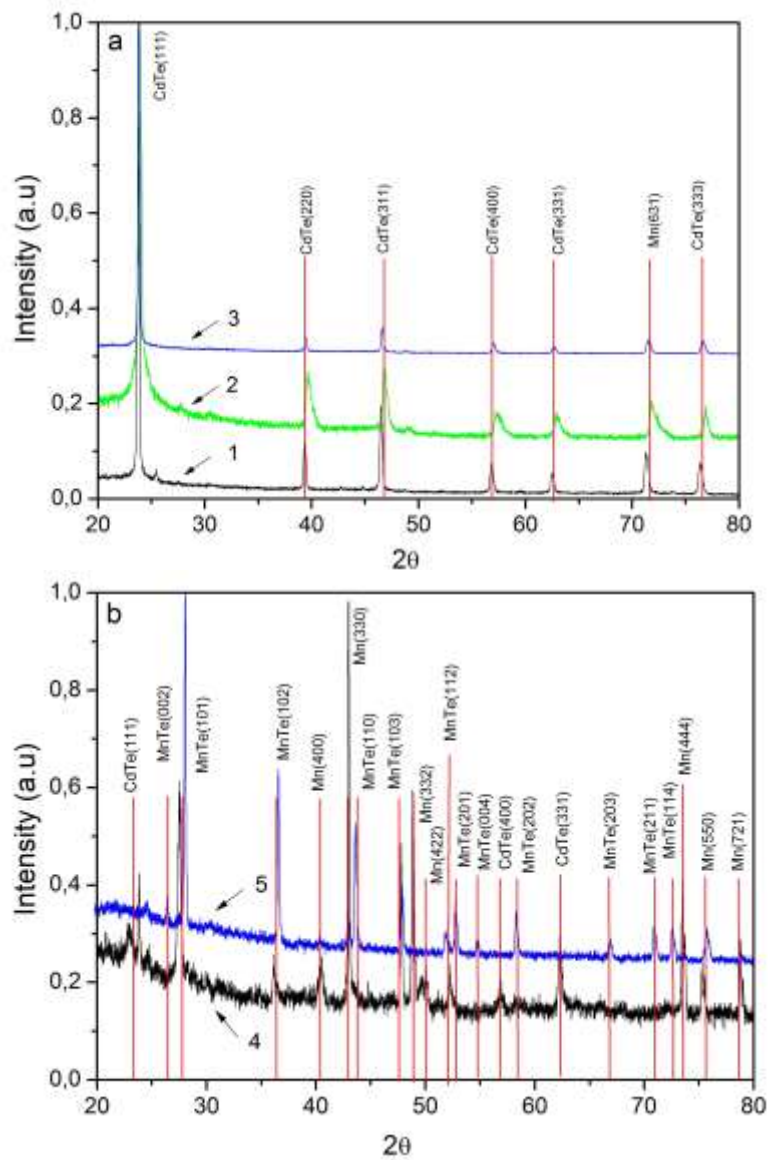


Рисунок 3.20 - Дифрактограми від плівок отриманих співвипаровуванням шихти CdTe та Mn при різних температурах підкладки T_s , К: 623 (1); 673 (2); 723 (3); 773 (4); 823 (5)

нижчих температурах ($T_s \leq 473-523$ К). На дифрактограмі від плівки отриманій при $T_s = 623$ К фіксувалося відбиття від кристалографічної площини (631) марганцю, що свідчить про виділення преципітатів цієї фази. В інших плівках вільний марганець не реєструвався. Шари отримані при температурі підкладки $T_s = 823$ К склалися з MnTe, що мав гексагональну структуру (рис. 3.20 б). При проміжних температурах підкладки конденсати містили суміш двох фаз СМТ та MnTe.

Залежності орієнтаційного фактору від температури нанесення шарів, CdTe та СМТ наведені на рис. 3.21. Як видно з рисунку, текстурованість шарів CdTe є дуже високою при низьких та досить високих температурах підкладки (крива 1). У плівках, отриманих при проміжних температурах, домінуюча текстура росту виражена більш слабо. У цій області в конденсатах збільшується кількість кристалітів орієнтованих різноманітним чином, що іноді навіть приводить до зміни типової текстури росту на іншу.

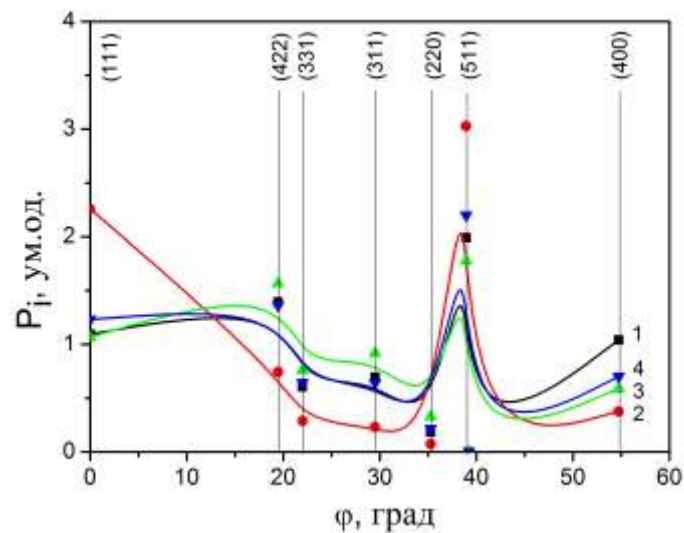


Рисунок 3.21 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для плівок СМТ T_s К: 673 (1), 723 (2, 3), 798 (4), T_e К: 1023 (1,2,4), 1123 (3)

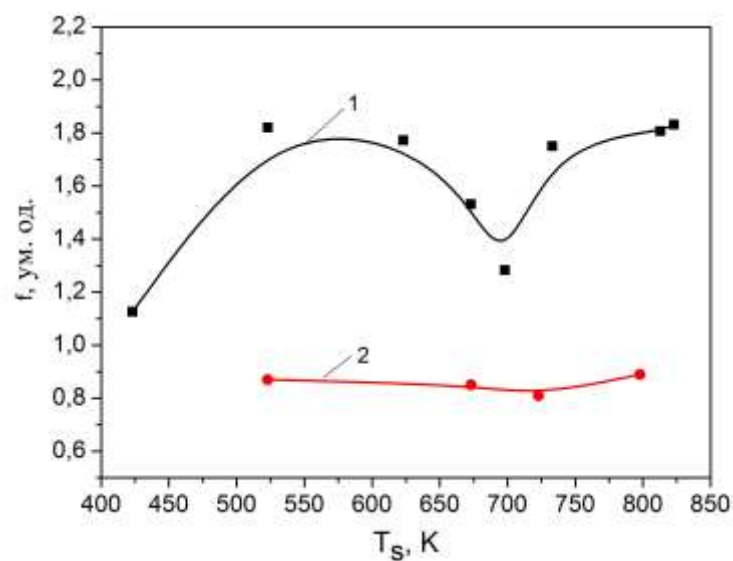


Рисунок 3.22 – Залежність орієнтаційного фактору f від температури підкладки T_s для плівок CdTe та СМТ

Зменшення текстурованості шарів халькогенідів в області проміжних температур підкладки скоріше за все обумовлене зміною механізму росту конденсатів від пошарового до стовпчастого, описаного раніше. Крім цього нами було встановлено, що якість текстури росту [109] у кубічних шарах також дещо погіршується в умовах росту близьких до термодинамічно рівноважних.

Текстурованість плівок СМТ була суттєво гіршою ніж плівок CdTe (рис. 3.22, крива 2).

Залежність періоду ґратки CdTe, отриманого методом Нельсона – Рілі, від температури підкладки представлена на рис. 3.23. Для співставлення на цьому ж рисунку наведені також довідникові дані для масивних монокристалів. Як видно з рисунку залежність a від T_s має вигляд плавної кривої з максимумом посередині. При низьких температурах конденсації ($T_s=500-550$ К) період ґратки шарів CdTe практично не відрізняється від періоду відпаленої шихти, з якої конденсувалися плівки.

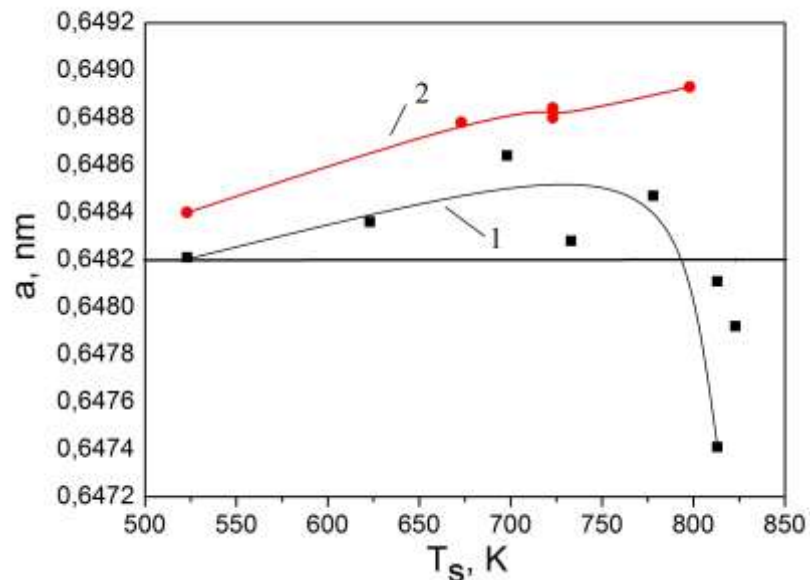


Рисунок 3.23 – Залежність сталої ґратки a плівок CdTe (1) та СМТ (2), визначеної за методом Нельсона – Рілі, від температури конденсації.

Безперервна лінія – довідникові дані

При зростанні T_s спостерігається збільшення сталої ґратки CdTe від $a=0,64821$ нм до $a=0,64847$ нм. Максимальне значення a матеріала відповідає температурі підкладки $T_s \sim 650$ К. Подальше збільшення T_s до 773–823 К призводить до більш швидкого зменшення періоду до значень $a=0,64792$ нм. Співставлення експериментально визначених значень a з літературними даними свідчить про те, що у інтервалі $T_s=(500-600)$ К, $T_s=(750-800)$ К плівки CdTe мали період ґратки, який співпадає зі значеннями, характерними для масивних монокристалів стехіометричного складу ($a = 0,64818$ нм [217]).

Період ґратки плівок СМТ був більший ніж у чистого CdTe (рис.3.24) і складав $a=(0,64840-0,64893)$ нм, хоча добре відомо що введення Mn у кристалічну ґратку матеріала за механізмом заміщення Cd приводить до зменшення a [218]. Отримані результати можна пояснити або впровадженням атомів марганцю у міжвузля кристалічної ґратки матеріалу, або суттєвим відхиленням складу плівок від стехіометричного.

3.4.3 Дослідження елементного складу плівок СМТ

Для вивчення елементного складу та стехіометрії плівок CdTe нами була зроблена спроба застосувати метод Резерфордівського зворотного розсіювання (RBS) іонів гелію-4 та протонів [89]. Однак внаслідок перекриття піків від кадмію та телуру у спектрах навіть для плівок з малою товщиною ($d=0,3$ мкм) це зробити не вдалося. Аналогічна ситуація спостерігалася і для плівок СМТ.

Тому елементний склад конденсатів досліджувався методом рентгенівського мікроаналізу (EDAX) [219]. Типові характеристичні спектри від плівкових зразків СМТ наведені на рис. 3.24. Як видно з рисунку на спектрах виявляються тільки лінії Cd, Te, та в деяких випадках на межі чутливості методу - Mn. Це свідчить про те що вміст марганцю у плівках не перевищує 4-5 %. При присутності марганцю у плівках у кількості 2-4%

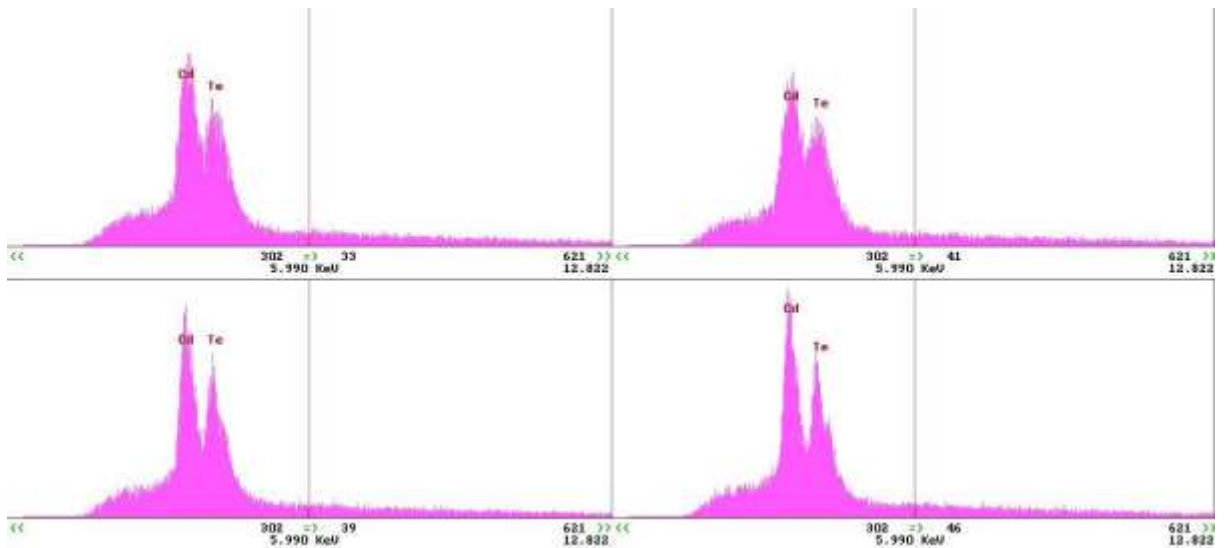


Рисунок 3.24 – Фрагменти характеристичних рентгенівських спектрів від плівок СМТ, отриманих при різних температурах підкладки $T_s = 673$ К (1), 723 К (2, 3), 798 К (4) та випарника T_e : 1023 К (1,2,4), 1123 К (3)

свідчить збільшення ширини 33 матеріалу порівняно з плівками чистого CdTe [220]

Для отримання шарів з більшим вмістом марганцю в процесі нанесення плівок проводилося співвипаровування марганцю одночасно з шихтою CdTe. Склад отриманих плівок аналізувався методом PIXE. Розподіл марганцю в отриманих шарах та спектри PIXE наведені на рис. 3.25 та 3.26. Як видно з наведеного рис. 3.25 розподіл марганцю у плівках досить однорідний, хоча іноді спостерігаються області з підвищеною концентрацією цієї домішки.

За спектрами PIXE з використанням програми GUPIXWIN визначено масову концентрацію елементів у плівках СМТ, отриманих як випаровуванням шихти твердого розчину $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ так і співвипаровуванням CdTe та Mn. Ці данні разом з результатами дослідження плівок CdTe методом EDAX наведені у таблиці 3.7. У цій таблиці також представлені результати розрахунків атомної концентрації елементів у плівках.

Як показали дослідження, конденсати CdTe отримані при підвищених температурах випарника $T_e = (993-1115)$ К мали склад дещо відмінний від

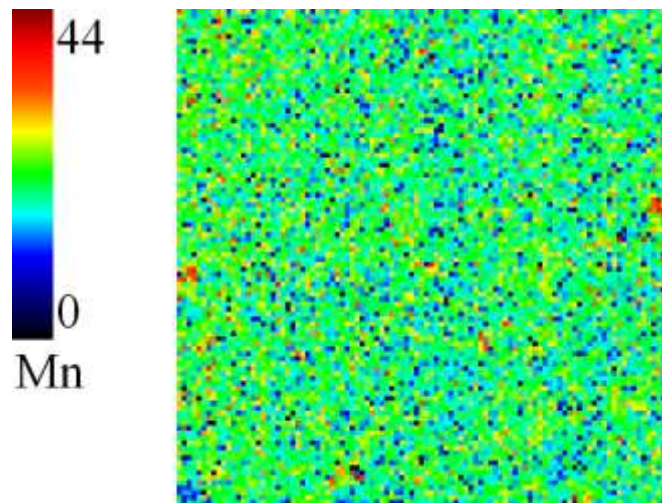


Рисунок 3.25 – Розподіл марганцю по площі зразка ІТО/СМТ/Аг в точці 1 (ділянка розміром 200×200 мкм, розмір пучку $5,2 \times 3,6$ мкм, заряд $Q=2 \times 10^{-10}$ Кл/пиксел, растр 100×100 пікселей, шаг сканування 2 мкм).

$$T_{eCdTe} = 893 \text{ К}, T_{eMn} = 1123 \text{ К}, T_s = 623 \text{ К}$$

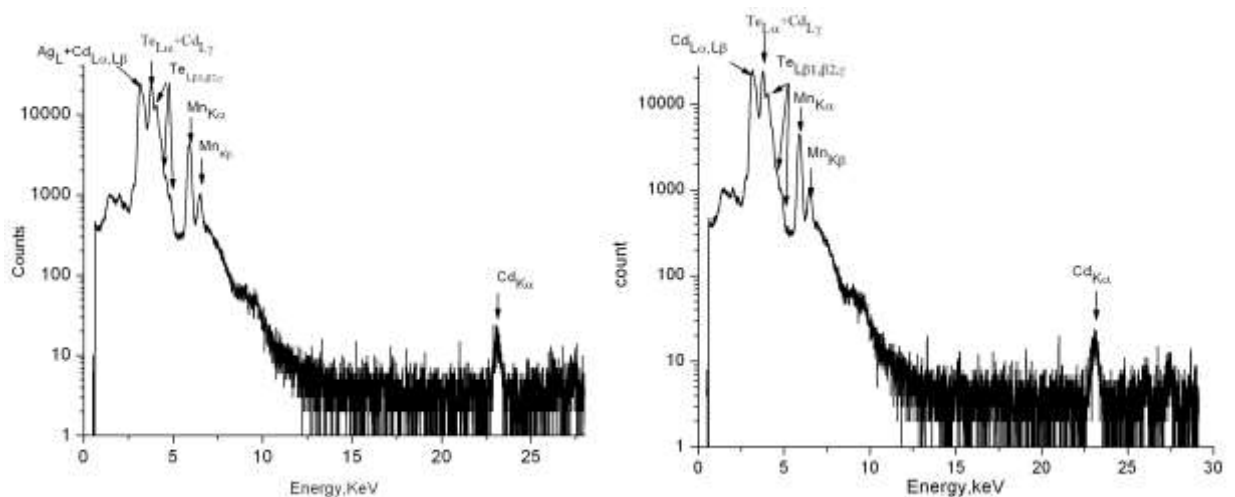


Рисунок 3.26 – Спектр РІХЕ від зразка ІТО/СМТ/Аг при його опроміненні протоним пучком з енергією 1,4 МеВ в точках 1 (а) та 2 (б) (ділянки розміром 200×200 мкм). $T_{eCdTe} = 893 \text{ К}$, $T_{eMn} = 1123 \text{ К}$, $T_s = 623 \text{ К}$

стехіометричного з переважанням у більшості з них концентрації Cd над Te ($\gamma = C_{Cd}/C_{Te} = 1,15 - 1,22$). Склад плівок нанесених при нижчих температурах випарника ($T_e = 893 \text{ К}$) є ближчим до стехіометричного. При цьому плівки нанесені при низьких температурах підкладки ($T_s < 775 \text{ К}$) мають невеликий надлишок телуру над кадмієм, у той час як більш високотемпературні

Таблиця 3.7 – Елементний склад плівок CdTe та CMT

T_s , К	T_e , К	T_{eMn} , К	мас. % Cd	мас. % Mn	мас. % Te	ат. % Cd	ат. % Mn	ат. % Te	$C_{Cd}/$ C_{Te}	$C_{Cd+Mn}/$ C_{Te}	Прим.
CdTe (EDAX)											
698	893	-	46,40	0	53,60	49,56	0	50,44	0,98		
723	893	-	47,44	0	53,56	49,60	0	50,40	0,98		
748	893	-	46,42	0	53,58	49,58	0	50,42	0,98		
773	893	-	46,43	0	53,57	49,59	0	50,41	0,98		
798	893	-	47,02	0	52,98	50,19	0	49,81	1,01		
823	893	-	46,85	0	53,15	50,02	0	49,98	1,00		
CMT (PIXE)											
723	1073	-	45,01	0	54,99	48,16	0	51,84	0,93		Випар.
723	1123	-	46,00	0	54,00	49,16	0	50,84	0,97		Cd _{0,7} Mn _{0,3} Te
623	893	850	27,96	11,69	60,35	26,62	22,77	50,61	0,53	0,98	Діл. 1
623	893	850	27,00	11,60	61,40	25,76	22,64	51,60	0,50	0,94	Діл. 2
723	893	900	45,31	0,45	54,24	48,19	0,98	50,83	0,95	0,97	
773	893	900	34,72	6,90	58,38	34,63	14,08	51,29	0,68	0,95	
823	893	900	43,31	1,60	55,10	45,53	3,44	51,03	0,89	0,96	

конденсати є стехіометричними (до точності методу 1,5-2,5%). Таким чином, змінюючи температуру випарника можна отримувати плівки CdTe як з надлишком кадмію так і телуру, а отже керувати типом їх провідності та ансамблем ТД.

При випаровуванні шихти Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te отримати плівки з атомним вмістом марганцю більшим ніж (4-5) % не вдалося внаслідок малого тиску марганцю у паровій фазі. Співвипаровування шихти CdTe та Mn, шляхом зміни температури випарників, дозволило отримати плівки з вмістом марганцю, що змінювався у широких межах від 0 до ~23%. Розподіл марганцю по поверхні у таких плівках бів рівномірним.

3.5 Оптичні характеристики плівок СМТ

Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ від плівок СМТ, отриманих при різних температурах випаровування шихти, наведені на рис. 3.27 а, б. Для порівняння на цьому ж рисунку (рис. 3.27 в, г) наведені результати вимірювання оптичних характеристик плівок CdTe. Як видно з рисунку, досліджені двошарові структури скло – плівка СМТ характеризуються досить високим коефіцієнтом відбиття (рис. 3.27 б), який складає $12 \div 17\%$, і зростає при збільшенні λ . Це обумовлено слабко вираженим рельєфом низькотемпературних конденсатів та дзеркальністю їх поверхні.

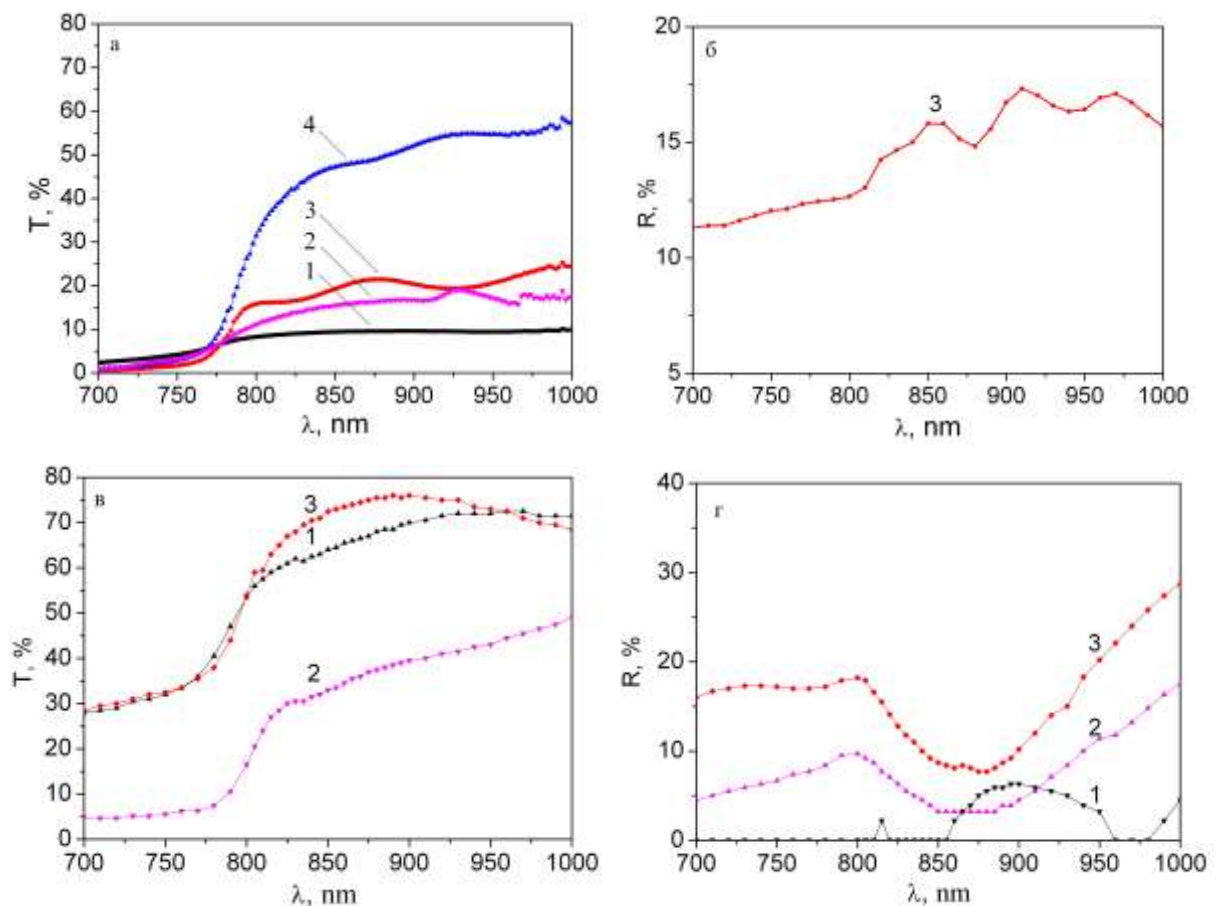


Рисунок 3.27 – Спектри пропускання (а) плівок СМТ, отриманих при T_s , К: 423 та різних T_e , К: 923 (1), 973 (2), 1023 (3), 1073 (4) та відбиття (б) $T_e = 1023$. Спектри пропускання (в) та відбиття (г) плівок CdTe – T_e К 893; T_s , К: 473 (1), 573 (2), 673 (3)

Спектри пропускання плівок СМТ, отриманих при різних режимах конденсації, мають подібний вигляд (рис. 3.27 а). При довжинах хвилі випромінювання, більших $\lambda \sim (720 \div 730)$ нм (енергіях, менших ширини ЗЗ матеріалу), відбувається суттєве зростання коефіцієнту пропускання конденсатів. В цьому інтервалі довжин хвиль коефіцієнт пропускання плівок, у деяких випадках сягає $(50 \div 60)$ %. Як на залежностях $R(\lambda)$, так і на $T(\lambda)$ спостерігаються максимуми і мінімуми інтенсивності, пов'язані з інтерференцією випромінювання у тонких шарах халькогеніду (як вже вказувалося, їх товщина була малою та складала $d \leq 1,2$ мкм). Інтерференційні піки, що присутні на цих спектрах, свідчать про однорідність досліджених плівок за площею.

Для визначення оптичної ширини ЗЗ E_g твердого розчину СМТ та CdTe нами було використане наступне співвідношення ().

Коефіцієнти поглинання плівок твердого розчину СМТ та CdTe при різних довжинах падаючого випромінювання, необхідні для розрахунку E_g , знаходилися нами за спектрами пропускання та відбиття світла з використанням співвідношення.

Як свідчать розрахунки, коефіцієнт поглинання отриманих плівок СМТ в області енергій випромінювання більших ширини ЗЗ, звичайно, становив $\alpha = (1 \div 5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.28). Ці величини є близькими до тих що спостерігалися для чистого телуриду кадмію $\alpha = (2 \div 5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

На рисунку 3.29 наведені залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, які використовувалися для визначення ширини ЗЗ СМТ та CdTe. Як видно з рисунку ці залежності в області енергій близьких до червоної межі фотоефекту апроксимуються прямими лініями перетини яких з віссю енергій дозволяють визначити E_g . У випадку чистого CdTe вона складала $E_g = (1,52 \div 1,53)$ еВ, твердий розчин мав ширину ЗЗ – $E_g = (1,46 \div 1,57)$ еВ. Відповідні результати визначення E_g для досліджених зразків СМТ наведені у таблиці 3.8.

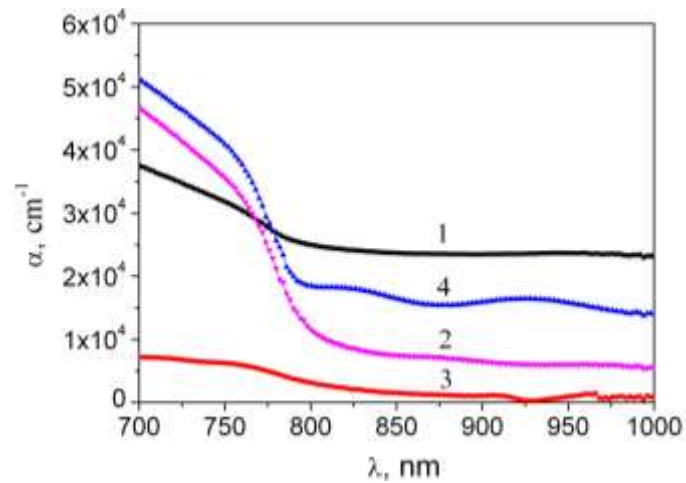


Рисунок 3.28 – Спектри поглинання випромінювання плівок СМТ, отриманих при T_s К - 423 та різних T_e , К: 923 (1); 973 (2); 1023 (3); 1073 (4)

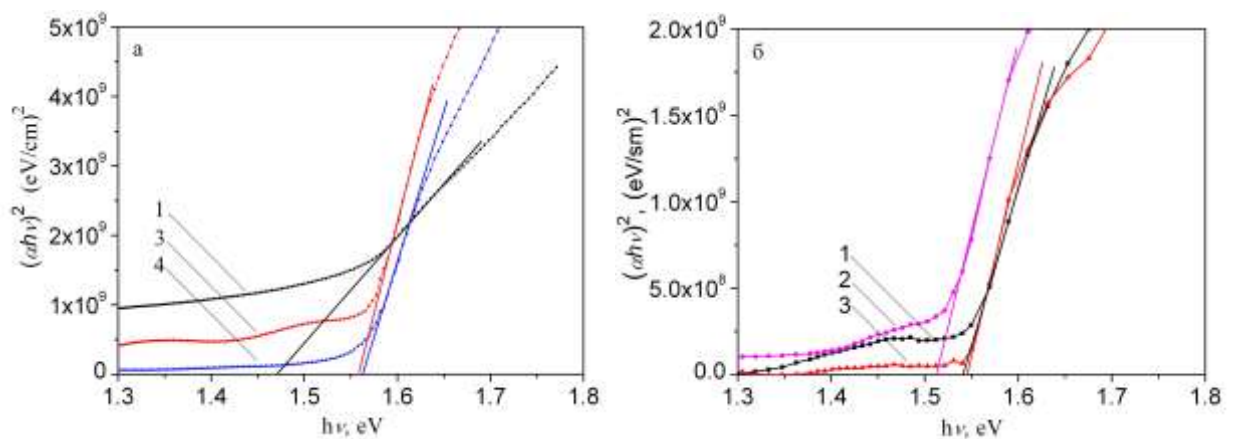


Рисунок 3.29 – Визначення оптичної ширини ЗЗ СМТ та CdTe. Плівки твердого розчину отримані при T_s К 423 та різних T_e , К: 923 (1), 1023 (3), 1073 (4) (а); плівки CdTe – T_e К 893; T_s , К: 473 (1), 573 (2), 673 (3) (б)

В подальшому, отримані експериментально значення ширини ЗЗ матеріалу були використані для визначення вмісту марганцю у твердому розчині СМТ за відомими залежностями ($E_g - x$). Для цього бралися наступні вирази взяті із літературних джерел [221-224].

Слід відзначити, що співвідношення (3.4) було отримане в результаті пьезо-модуляційних досліджень відбиття від конденсатів СМТ, а вираз (3.5) – в результаті еліпсометричних досліджень. Останні два співвідношення одержані шляхом оптичних вимірювань коефіцієнту пропускання плівок, з наступним визначенням ширини ЗЗ за 50 % значенням цього коефіцієнту.

Таблиця 3.8 – Результати визначення ширини ЗЗ та складу плівок СМТ з використанням різних літературних даних

Зразок	T_e , К	T_s , К	E_g , eВ	x_1 [221]	x_2 [223]	x_3 [222]	x_4 [224]	x_5 [224]
1	923	423	1,456	0,0547	0,0587	0,0622	0,0015	0,0022
2	973	423	1,480	0,0364	0,0397	0,0444	0,0169	0,0202
3	1023	423	1,561	0,0251	0,0246	0,0156	0,0791	0,0806
4	1073	423	1,565	0,02812	0,0278	0,0185	0,0821	0,0836

$$E_g = 1,528 + 1,316x, \quad (3.4)$$

$$E_g = 1,53 + 1,26x, \quad (3.5)$$

$$E_g = 1,54 + 1,35x, \quad (3.6)$$

$$E_g = 1,458 + 1,303x, \quad (3.7)$$

$$E_g = 1,453 + 1,34x. \quad (3.8)$$

Залежності ($E_g - x$), які відповідають співвідношенням (3.4)-(3.8) наведені на рис. 3.30. Значення x визначенні з цих залежностей за експериментально знайденими значеннями E_g узагальнені у таблиці 3.8.

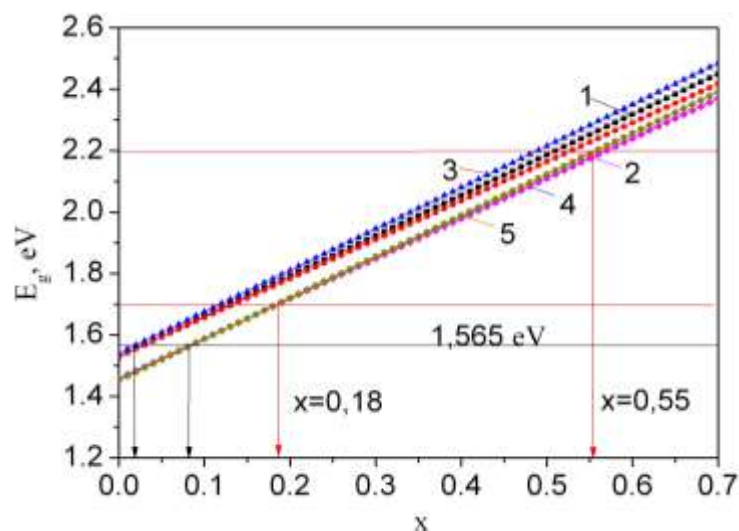


Рисунок 3.30 – Залежність ширини ЗЗ E_g потрійної сполуки СМТ від вмісту марганцю x . Використані літературні дані: співвідношення (6) – 1 [221], (7) – 2 [223], (8) – 3 [222], (9), (10) – 4, 5 [224].

Як видно з таблиці, використання залежностей ($E_g - x$) наведених різними авторами [221-224], приводить до дещо відмінних значень вмісту марганцю у досліджених плівках. Іноді ці величини навіть мають від'ємне значення, що є нефізичним. Це може бути пов'язано з тим, що крім основної причини, вмісту марганцю, ширина 33 потрійної сполуки, (як і телуриду кадмію) визначається також розміром кристалітів, товщиною плівки, вмістом у матеріалі

Перевагою співвідношення (10) є те, що воно дозволяє для усього масиву експериментальних даних E_g отримати позитивні значення x , хоча, можливо, і з деякою невеликою систематичною похибкою (на рівні декількох відсотків). Саме тому воно було використане нами у подальшому для додаткових розрахунків.

Слід відзначити, що використання всіх відомих залежностей ($E_g - x$) дозволяє виявити тенденцію до збільшення концентрації марганцю у конденсатах при збільшенні температури випаровування шихти, як це і повинно відбуватися згідно з аналізом залежностей тиск – температура.

Дані, що були отримані на основі аналізу оптичних характеристик зразків підтверджуються результатами дослідження складу плівок методом EDAX. На відповідних спектрах разом з піками, які належать кадмію та телуру, спостерігалися піки від марганцю. При цьому концентрація марганцю у конденсатах приблизно складала (2 ÷ 4)%. Співпадання даних отриманих оптичним методом та методом рентгенівського спектрального мікроаналізу свідчить про те, що марганець з телуридом кадмію утворює саме твердий розчин, а не виділяється у вигляді преципітатів в об'ємі кристалітів або по межах зерен.

Відзначимо, що наведені на рис. 3.32 залежності дозволяють спрогнозувати вміст марганцю в шарах СМТ, перспективних для використання як детекторний матеріал. Нагадаємо, що при роботі детектора при кімнатній температурі потрібен матеріал з $E_g \sim 1,60$ еВ, а при більших температурах $E_g \sim (1,70 \div 2,20)$ еВ [227, 228]. Ці значення ширини 33

відповідають матеріалу з $x = 0,05 \div 0,06$ та $x = 0,18 \div 0,55$ (рис. 3.32). Таким чином, плівки отримані при високих температурах випарника $T_e = 1073$ К з вмістом марганцю $x = 0,02 \div 0,04$, але більш товсті, можуть бути використані як базовий матеріал детекторів, що працюють при кімнатній температурі. Крім того вони є перспективними як поглинаючі шари тонкоплівкових сонячних перетворювачів, оскільки можуть бути отримані з n -типом провідності, що забезпечує кращу рухливість носіїв заряду у матеріалі [229, 230].

За результатами досліджень нами були побудовані залежності $(x - T_e)$ та $(E_g - T_e)$ (рис. 3.31), які дозволяють у першому наближенні визначити температуру випарника, (при низьких температурах підкладки коли ревіпаровуванням матеріалу можна знехтувати) необхідну для отримання плівок СМТ з потрібною для приладового використання шириною 33 та вмістом марганцю.

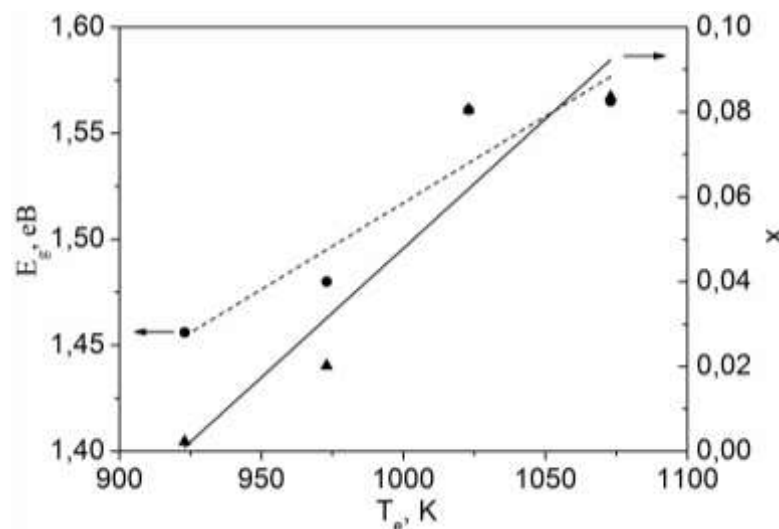


Рисунок 3.31– Залежність ширини 33 E_g та вмісту марганцю x потрібної сполуки СМТ у плівках від температури випаровування матеріалу T_e

В аналітичному вигляді ці залежності можуть бути записані таким чином.

$$E_g = 0,701 + 8,16 \cdot 10^{-4} T_e, \quad (3.9)$$

$$x = 6,09 \cdot 10^{-4} T_e - 0,561. \quad (3.10)$$

3.6 Дослідження спектрів крайової ФЛ плівок СМТ з малим вмістом марганцю

Типові спектри ФЛі від плівок СМТ наведено на рис. 3.32. Як показав аналіз, ці спектри в основному були подібними до спектрів отриманих від плівок телуриду кадмію. Основні лінії у спектрах люмінесценції плівок СМТ та їх інтерпретація представлені у таблиці 3.9. У багатьох випадках лінії, що спостерігаються у спектрах від твердих розчинів за енергією збігаються з виявленими у спектрах чистого CdTe. Разом з тим інтенсивність ліній на спектрах у області, що відповідає енергетичній області ДАП є суттєво вищою ніж у шарах телуриду кадмію.

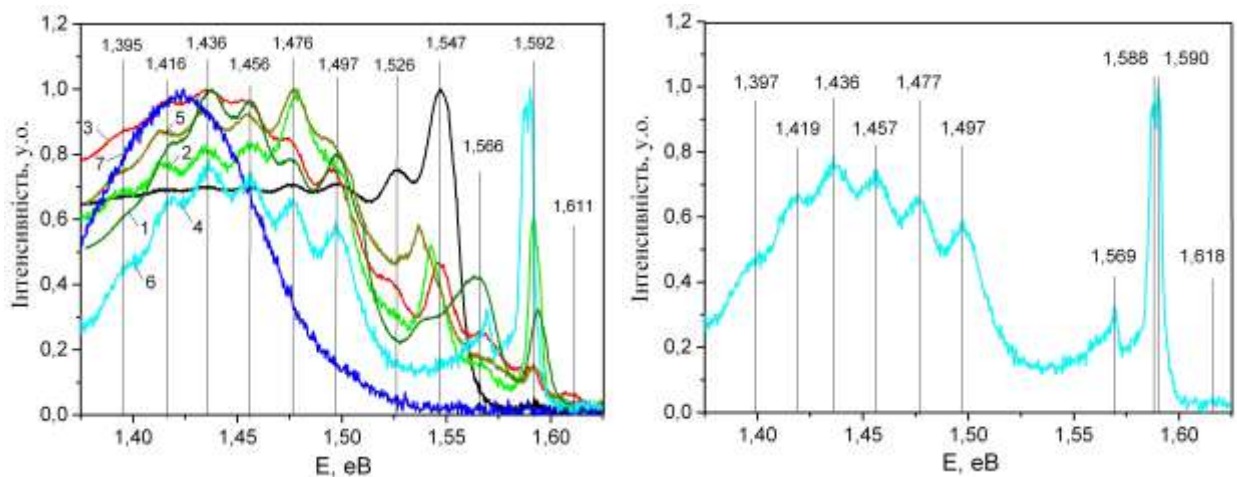


Рисунок 3.32 – Спектри ФЛ зняті при $T=4,5$ К від полікристалічних плівок СМТ/скло (а), отриманих при різних температурах випаровування та конденсації речовини: $T_s=623$ К, $T_e = 943$ К (1); $T_s=673$ К, $T_e = 1023$ К (2); $T_s=723$ К, $T_e = 1023$ К (3); $T_s=798$ К, $T_e = 1023$ К (4); $T_s=673$ К, $T_e = 1073$ К (5); $T_s=723$ К, $T_e = 1123$ К (6); $T_s=798$ К, $T_e = 1123$ К (7)

Таблиця 3.9 – Основні лінії у спектрах ФЛ плівок СМТ та їх інтерпретація

№	N3	3	2	1	10	9	8	16	15	Літературні дані, eВ	ΔE , eВ	Тип рекомбінації	Можлива інтерпретація
T_s, K	623	673	723	798	673	723	798	723	798				
T_e, K	943	1023	1023	1023	1073	1073	1073	1123	1123				
x%	-	1,1	0,3	-	1,2	2,9		0,8					
$E_i, eВ$													
1		1,623	1,610		1,624	1,651		1,618					
2	1,594	1,592	1,592	1,592	1,592	1,592	1,592			1,593	0,012	ексітон.	$D^0X, D-Ga, In$
3								1,590			0,015		
4								1,588		1,589	0,016	ексітонний	$A^0X, A-Li, Na$
5	1,564	1,568	1,567		1,568			1,569		1,568		ексітонний	$(A^0X)-LO$
6	1539				1537					1,538			DAP
7		1,543	1,547	1,547		1,546	1,550			1,546		DAP	$A-Li, Na;$
										1,548		ексітонний	$D-V_{Cd}^-$ $(A^0X)-2LO,$ (e,A)
8			1,526	1,526		не знято	1,528						
9	1,497	1,498	1,495	1,498	1,493		не знято	1,498		1,499			Ag_{Cd}
10	1,476	1,479	1,474	1,476	1,477			1,476		1,476			-дислокації Y Cu-Ote
										1,480			
11	1,456	1,456	1,454	1,454	1,455			1,457		1,459			Cu_{Cd}
12	1,438	1,434	1,435	1,435	1,434			1,436		1,436			$D-V_{Cd}^{2-}$
13	1,417	1,414	1,417	1,414	1,414			1,419	1,423	1,415			Y
14		1,395	1,397		1,393			1,397					

3.7 ВАХ і фоточутливість структур на основі плівок CZT

Для створення фоточутливого пристрою на основі шарів CZT необхідно сформувати омичний контакт до напівпровідникового матеріалу. Щоб отримати омичний контакт до матеріалу з p -типом провідності, яким є твердий розчин, потрібен метал з більшою роботою виходу (W_M), ніж у напівпровідника (W_S). У зв'язку з цим, для утворення омичного контакту з CZT ($W_S \sim 4,6$ eВ) було використане золото ($W_{Au} = 4,7$ eВ) [231].

З метою вивчення типу контакту, що утворюється між CZT та Au, нами було отримано плівку з $x=0,11$ на підкладці зі скла. На поверхню плівки наносилися планарні золоті контакти, відстань між якими складала 0,2 мм. На рис. 3.33 (а) представлена ВАХ отриманої структури Au/CZT/Au при напрузі зміщення, що змінювалась в діапазоні від -100 до 100 В. Як видно з рисунку, ця характеристика має лінійну форму, що свідчить про формування саме омичного контакту між Au та CZT. Саме тому цей контакт був використаний для подальшого дослідження фоточутливих структур.

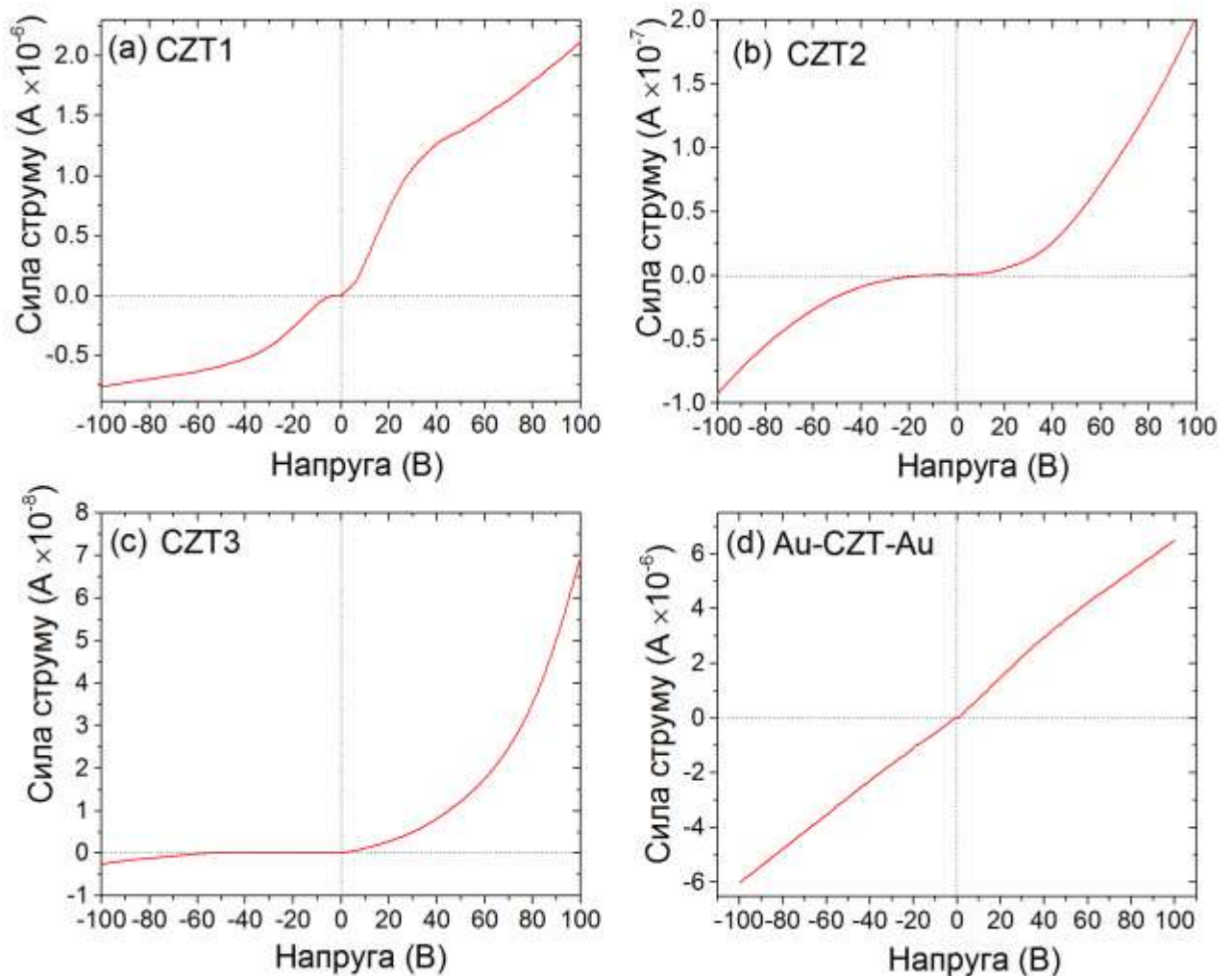


Рисунок 3.33 – Темнові ВАХ планарної структури Au/CZT/Au (а) та сандвіч-структур ІТО/CZT/Au: $x = 0,08$ (б); $x = 0,36$ (в); $x = 0,47$ (г);

На Рис. 3.33 (а-г) представлені темнові ВАХ структур ІТО/CZT/Au. Як видно з рисунку, вони мають нелінійну форму, що може бути спричинено

утворенням ГП в структурі між плівкою p -типу провідності та підшаром ІТО n -типу провідності [232, 233], що нанесений як підшар на скло.

Значення питомого опору плівок CZT у темноті ρ , розраховані при напрузі 100 В, представлені в Табл. 3.10. Як і очікувалося, зі збільшення концентрації цинку цей опір збільшується, що спричинено збільшенням ширини забороненої зони матеріалу.

Таблиця 3.10 – Структурні, мікροструктурні та електрофізичні параметри плівок CZT

Зразок	x , EDS	x , XRD	Стала гратки a , нм	Півши рина піку (111)	L , нм	ϵ $\times 10^{-3}$	ρ , Ом \times см	J_{dark} , А/м ²	J_{light} , А/м ²	R_J
CZT1	0,10	0,08	0,64489	0,15	65	2,8	$2,0 \times 10^8$	0,83	11,4	13,7
CZT2	0,42	0,36	0,63474	0,21	46	4,0	$4,0 \times 10^9$	0,03	1,07	34,4
CZT3	0,52	0,47	0,63065	0,23	41	4,4	$6,5 \times 10^9$	0,03	2,04	68,0

На рис. 3.34 наведені ВАХ сандвіч-структур ІТО/CZT/Au. Вони, отримані як у темноті (чорні кружечки) та під дією випромінювання білого світлодіоду (незаповнені кружечки) з потужністю випромінювання 0,091 Вт/см². Як видно з рисунку, при одній і тій же напрузі зміщення густина струму при освітленні є вищою в порівнянні з густиною темного струму, що спричинено генерацією вільних носіїв заряду (дірок) під дією світла. Відношення значень густини струму J_{light} що виникає під дією світла, до густини струму J_{dark} в темноті ($R_J = J_{light}/J_{dark}$), розраховані при напрузі 100 В, представлені в Табл. 3.10. Як видно з таблиці, зі збільшенням концентрації цинку в плівках $Cd_{1-x}Zn_xTe$ значення R_J зростає, що свідчить про збільшення їх фоточутливості.

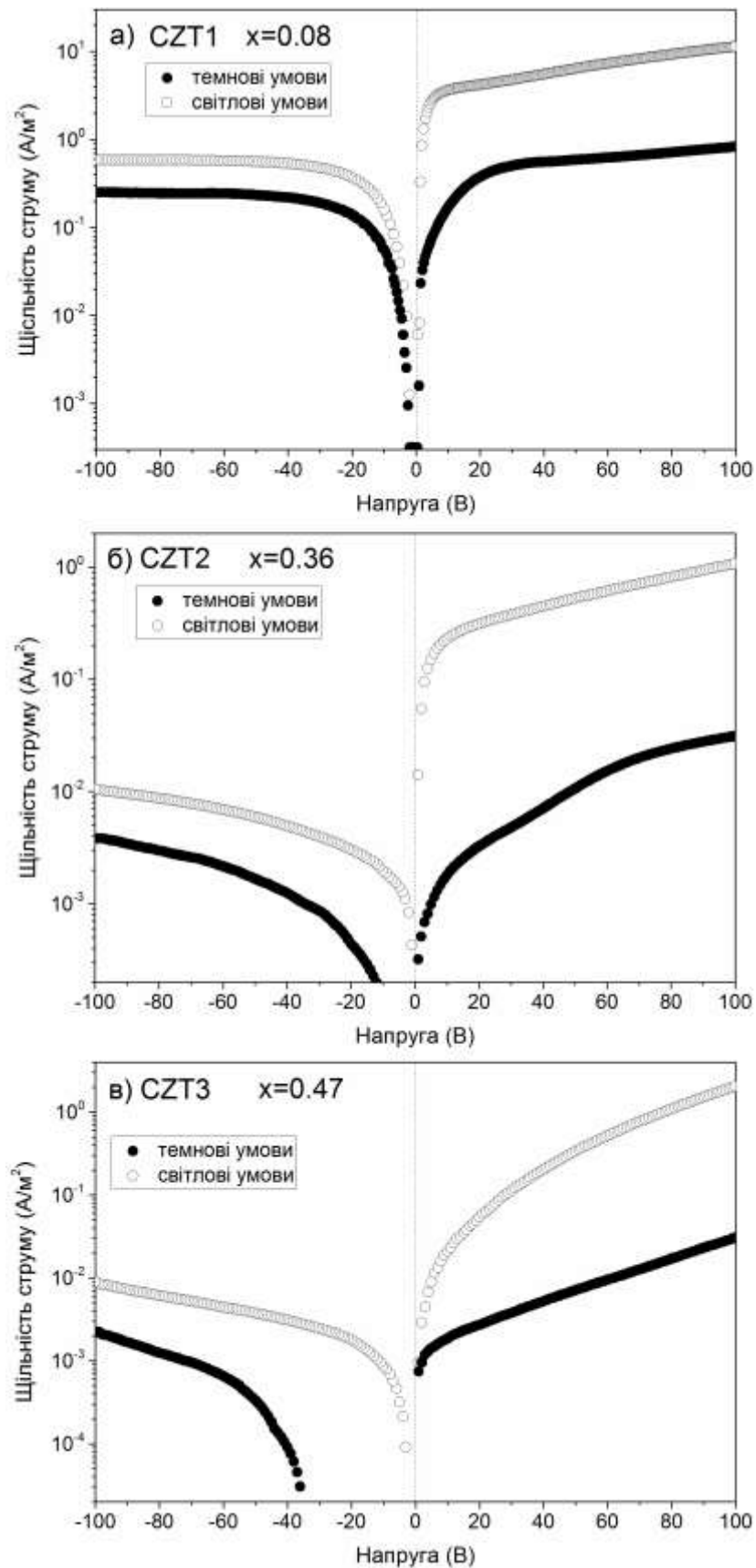


Рисунок 3.34 – ВАХ сандвіч-структур ІТО/CZT/Au в темноті та при освітленні білим світлом

Наступним етапом дослідження властивостей фотодетекторів на основі плівок CZT було вивчення їх часових характеристик фотовідклику. На Рис. 3.35 (а) представлено типову залежність сила струму - час. Після увімкнення світла на часовій діаграмі спостерігається гострий пік, після цього слідує спад фотоструму до рівноважного стану, що відповідає значно меншому рівню сигналу. Аналогічна форма фотовідклику була отримана в роботах [234, 235] для монокристалічних детекторів рентгенівського випромінювання на основі CZT. Виникнення піку та спад фотоструму до деякого рівноважного стану спричинені заповненням пасток вільними носіями заряду, утвореними в результаті дії світла [234, 235]. Після вимкнення збуджуючого випромінювання на часовій діаграмі спостерігається спад фотоструму, спричинений рекомбінацією нерівноважних вільних носіїв заряду.

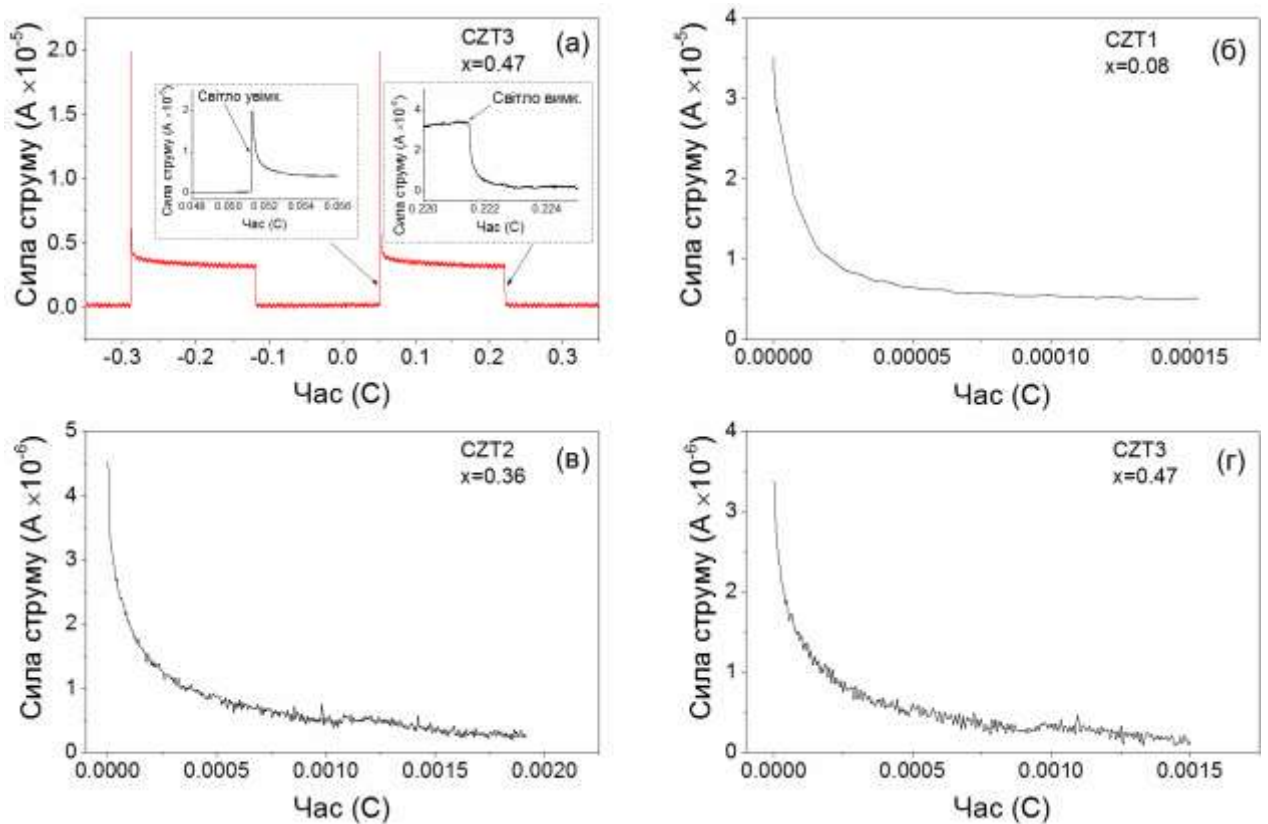


Рисунок 3.35 – Часова діаграма фотовідклику зразка CZT3 (а), та форма спадаючого фронту фотовідклику для зразків CZT1-CZT3 (b-d)

На рис. 3.35 (б - г) наведені часові залежності спадаючого фронту фотовідклику для зразків CZT1 – CZT3. За формою спадаючого фронту сигналу після вимкнення збуджуючого випромінювання згідно з методикою наведеною у [236] нами було визначено час життя носіїв заряду τ_p , що складав $2,0 \times 10^{-5}$ с, $6,5 \times 10^{-5}$ с та $7,1 \times 10^{-5}$ с, для зразків CZT1, CZT2 та CZT3 відповідно. Отримані значення добре корелюють з наведеними у [236].

Рухливість носіїв заряду було визначено за їх часом життя з використанням співвідношення:

$$\mu_p = \frac{L^2}{U \cdot \tau_p} \quad (3.11)$$

де L – товщина плівки;

U – напруга зміщення.

Встановлено, що для різних зразків рухливість дірок складала: $\mu_h = 0,0231$ см²/В·с (CZT1), $\mu_h = 0,0106$ см²/В·с (CZT2), $\mu_h = 0,0061$ см²/В·с (CZT3). Як видно з розрахунків вона зменшувалася при збільшенні вмісту цинку в зразках.

Отримані значення рухливості дірок у подальшому було використано для розрахунку їх концентрації за відношенням:

$$\sigma = e p \mu_p, \quad (3.12)$$

де e – заряд дірок;

p – їх концентрація;

σ – питома провідність матеріалу.

Величина фотоструму пропорційна концентрації вільних носіїв. Тому у нашому випадку зміну фотоструму в процесі освітлення більш зручно розглядати як зміну концентрації дірок, оскільки вона входить у співвідношення (3.11) - (3.12).

Для вивчення процесів, що відбуваються при освітленні зразків, розглянемо більш детально часову залежність концентрації вільних носіїв заряду після вимкнення збуджуючого випромінювання.

При вимкненні світлового випромінювання процеси генерації вільних дірок під дією світла припиняються, і домінуючими стають процеси рекомбінації з участю одного чи кількох типів ЛС присутніх в матеріалі.

Розглянемо випадок, коли в напівпровіднику існує один домінуючий тип рекомбінаційних центрів з концентрацією N_r , енергією залягання E_r та перерізом захоплення дірок S_p , на яких відбувається рекомбінація згенерованих світлом носіїв. В процесі рекомбінації концентрація вільних носіїв заряду $p(t)$ в момент часу t визначається експоненціальною функцією [237].

$$p(t) = p_0 \exp\left(-\frac{t}{t_{rp}}\right) \quad (3.13)$$

де p_0 – стаціонарна концентрація нерівноважних носіїв заряду;

t_{rp} – час рекомбінації після вимкнення збуджуючого випромінювання.

Дані параметри визначаються відношеннями

$$p_0 = p_{i0} \cdot q \cdot I \cdot \tau_{hdt} \quad (3.14)$$

$$\tau_{hdt} = \frac{1}{v \cdot S_p \cdot (p_i + p_0 + N_{vi})} \quad (3.15)$$

де t – час релаксації фотоструму після увімкнення збуджуючого випромінювання;

q – переріз захоплення фотона;

I – інтенсивність збуджуючого світлового потоку;

v – теплова швидкість дірки;

p_0 – рівноважна концентрація вільних дірок;

p_{i0} – рівноважна концентрація захоплених пастками дірок;

N_{vi} – концентрація заповнених пасток з енергією залягання E_r .

Параметри τ_{hdt} та N_{vi} визначаються відношеннями

$$\tau_{hdt} = \frac{1}{q \cdot I + v \cdot S_p \cdot (p_i + p_0 + N_{vi})} \quad (3.16)$$

$$N_{vi} = N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right) \quad (3.17)$$

де N_v – ефективна густина станів в валентній зоні;

k - стала Больцмана;

T – температура.

В результаті підстановки рівнянь (3.16 – 3.17) в співвідношення (3.12) воно набуває вигляду:

$$p(t) = \frac{p_{i0}}{1 + \frac{v \cdot S_p}{q \cdot I} (p_i + p_0 + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right))} \cdot \exp\left(-t \cdot v \cdot S_p \cdot (p_i + p_0 + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right))\right) \quad (3.18)$$

Значення сталих, що використовувалися для моделювання фізичних процесів у матеріалі при збудженні світлом, наведені в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11 – Величини, що використовувалися при моделюванні

Параметр	Значення
v , см/с	1×10^7
p_v , см ⁻³	$1,8 \times 10^{19}$
k , еВ/К	$8,62 \times 10^{-5}$
T , К	300
I , 1/(см ² ×с)	2×10^{17}

Параметри пасток p_i , S_p та E_r та значення p_0 та p_{i0} , визначають форму часової залежності концентрації нерівноважних носіїв заряду. В даному дослідженні ці значення є невідомими, однак їх оптимальні величини можуть бути підібрані з діапазону допустимих значень, який було визначено з літературних даних. Для визначення якості підбору вказаних параметрів проводився розрахунок скоригованого коефіцієнту детермінації $Adj.R^2$, що є критерієм співпадання між експериментальними даними, отриманими для зразків CZT, та результатами, отриманими із застосуванням запропонованої моделі.

Згідно з літературними даними, для CZT енергія залягання пасток E_r звичайно лежить в діапазоні від 0,011 [238] до 0,940 eV [239], проте найбільш часто виявляються пасткові та рекомбінаційні центри з енергіями залягання $E_r = 0,17; 0,25$ та $0,45$ eV [240-242]; переріз захоплення дірок цими центрами S_p варіюється в діапазоні від 10^{-19} до 10^{-15} см²; концентрація пасток p_i змінюється в діапазоні від 10^9 до 10^{13} см⁻³ [241]. Значення перерізу захоплення фотона q складає близько 2×10^{-15} см² [243].

Спочатку моделювання проводилося нами для випадку рекомбінації вільних дірок з участю ЛС одного типу. Розрахунок часової залежності концентрації вільних дірок проводився з використанням співвідношення (8), при цьому виконувався підбір значень параметрів моделі p_i , S_p , E_r , p_0 та p_{i0} в зазначених діапазонах з метою досягнення значення $Adj.R^2$ близького до 1. На рис. 3.36 (червона лінія) представлена експериментально одержана часова залежність концентрації вільних дірок для зразка CZT2 та залежність, розрахована із застосуванням запропонованої моделі.

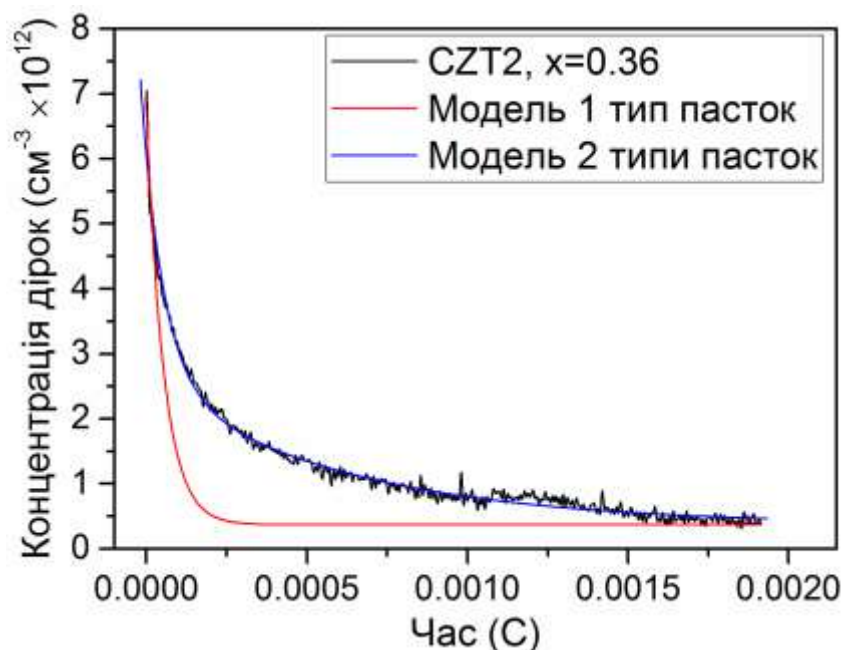


Рисунок 3.36 – Модель часової залежності (червона лінія) концентрації вільних дірок після вимкнення збуджуючого випромінювання у випадку рекомбінації на пастках одного типу (червона лінія), на пастках двох типів (синя лінія). Чорна лінія - експериментальні дані для зразка CZT2

Було встановлено, що на всьому діапазоні допустимих значень параметрів p_i , S_p , E_r , p_0 та p_{i0} параметр $Adj.R^2$ приймає значення менше 0,5, таким чином модель рекомбінації з участю пасток одного типу не дозволяє відтворити форму реальної часової залежності концентрації вільних дірок для досліджуваних зразків.

У випадку, коли рекомбінація вільних дірок відбувається з участю двох різних типів пасток, кінетику рекомбінації можна описати сумою двох експонент:

$$\begin{aligned}
 p(t) = p_1(t) + p_2(t) &= p_{0(1)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{(1)}}\right) + p_{0(2)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{(2)}}\right) = \\
 &= \\
 &= \frac{p_{i0(1)}}{1 + \frac{vS_{p(1)}}{qI} \left(p_{i(1)} + p_{0(1)} + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r(1)}{kT}\right) \right)} \cdot \exp\left(-t \cdot v \cdot S_{p(1)} \cdot \left(p_{i(1)} + p_{0(1)} + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r(1)}{kT}\right) \right)\right) + \\
 &+ \frac{p_{i0(2)}}{1 + \frac{vS_{p(2)}}{qI} \left(p_{i(2)} + p_{0(2)} + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r(2)}{kT}\right) \right)} \cdot \exp\left(-t \cdot v \cdot S_{p(2)} \cdot \left(p_{i(2)} + p_{0(2)} + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r(2)}{kT}\right) \right)\right) \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

де складові $p_1(t)$ та $p_2(t)$ відповідають процесам рекомбінації на першому і другому типах локалізованих центрах.

Шляхом підбору в діапазоні допустимих значень було отримано оптимальні значення параметрів p_i , S_p , E_r , p_0 та p_{i0} для складових $p_1(t)$ та $p_2(t)$, при яких показник $Adj.R^2$ є близьким до 1, а отже співпадання між результатами розрахунків часової залежності концентрації вільних дірок з використанням співвідношення (3.19) та експериментальними даними для досліджених зразків є високим. На рис.3.37 (синя лінія) представлена залежність, отримана для зразку CZT2 із застосуванням описаної моделі.

Оптимальні значення параметрів моделі для усіх досліджених зразків представлено в Таблиці 3.12.

Аналіз результатів моделювання дозволяє стверджувати, що на процеси рекомбінації носіїв у досліджуваних зразках CZT суттєво впливає наявність локалізованих центрів двох типів. Значення енергії залягання

Таблиця 3.12 – Оптимальні значення параметрів, що були підібрані при моделюванні

	CZT1	CZT2	CZT3
$Adj.R^2$	0,99824	0,9884	0,98664
$p_{i(1)}, \text{см}^{-3}$	$2,25 \times 10^{15}$	$3,48 \times 10^{13}$	$4,41 \times 10^{13}$
$S_{p(1)}, \text{см}^2$	$1,30 \times 10^{-18}$	$4,13 \times 10^{-18}$	$5,43 \times 10^{-18}$
$E_{r(1)}, \text{eV}$	0,45	0,45	0,44
$p_{0(1)}, \text{см}^{-3}$	$1,00 \times 10^{13}$	$4,19 \times 10^{12}$	$7,76 \times 10^{12}$
$p_{i0(1)}, \text{см}^{-3}$	$2,77 \times 10^{14}$	$1,12 \times 10^{13}$	$2,37 \times 10^{13}$
$p_{i(2)}, \text{см}^{-3}$	$8,90 \times 10^{15}$	$5,73 \times 10^{14}$	$6,88 \times 10^{14}$
$S_{p(2)}, \text{см}^2$	$5,48 \times 10^{-19}$	$1,33 \times 10^{-18}$	$2,08 \times 10^{-18}$
$E_{r(2)}, \text{eV}$	0,18	0,27	0,27
$p_{0(2)}, \text{см}^{-3}$	$1,02 \times 10^{14}$	$1,00 \times 10^{10}$	$4,57 \times 10^{12}$
$p_{i0(2)}, \text{см}^{-3}$	$4,02 \times 10^{15}$	$1,30 \times 10^{14}$	$2,19 \times 10^{14}$

пасток, що були отримані в результаті підбору оптимальних значень параметрів, виявилися наступними: для зразка з низькою концентрацією цинку ($x=0,08$) $E_{r(1)}=0,45$ eV та $E_{r(2)}=0,18$ eV, для зразків з більш високим вмістом цинку ($x=0,36$ та $x=0,47$) $E_{r(1)}=0,45$ eV та $E_{r(2)}=0,27$ eV. Відмінність значення енергії залягання пастки $E_{r(2)}$, що складає 0,18 eV та 0,27 eV для зразків з низькою та високою концентрацією цинку відповідно, може бути спричинена тим, що матеріал з високою концентрацією цинку має більшу ширину забороненої зони, що в свою чергу впливає на глибину залягання пасток. Одержані в результаті моделювання значення параметрів пасток (енергія залягання та переріз захоплення носія заряду) добре узгоджуються з даними, отриманими у роботах [237-243].

В результаті проведених досліджень було встановлено, що отримані плівки CZT є фоточутливими до світлового випромінювання видимого діапазону. Таким чином, використання збуджуючого світлового випромінювання придатне для оцінки детекторних властивостей товстих

полікристалічних плівок твердих розчинів. Проте, беручи до уваги те, що під дією збуджуючого випромінювання високої інтенсивності $I = 2 \times 10^{17}$ $1/(\text{см}^2 \times \text{с})$ концентрація вільних носіїв заряду змінюється слабо (приблизно в 10-20 разів для зразків з низькою та високою концентрацією цинку відповідно), можна зробити висновок про те, що фоточутливість досліджуваних зразків є низькою.

Низька фоточутливість плівок CZT може бути спричинена впливом двох факторів: присутністю великої концентрації власних точкових (домішки, міжвізлові атоми, вакансії, антиструктурні дефекти) та протяжних (дислокацій, меж зерен, тощо) дефектів у плівках. Як було встановлено в результаті дослідження часових залежностей фотовідклику та їх моделювання, значний вплив на фоточутливість здійснюють центри пов'язані з ТД матеріалу, на яких відбувається рекомбінація вільних носіїв заряду. Зменшити негативний вплив цих дефектів на властивості твердого розчину можливо керуванням структурою ТД шляхом зміни стехіометрії матеріалу чи додатковим його легуванням.

Беручи до уваги результати аналізу мікроструктурних властивостей плівок, можна стверджувати, що зниження кристалічної якості плівок, яке відбувається при зростанні вмісту цинку, призводить до зменшення концентрації вільних носіїв заряду у матеріалі. Також суттєвий вплив на концентрацію носіїв заряду здійснює рекомбінація на межах зерен полікристалічних плівок. Зменшення розміру зерна зі зростанням концентрації цинку яке спостерігалось нами призводить до збільшення кількості рекомбінаційних центрів на межах зерен і до зменшення концентрації вільних носіїв заряду, відповідно. Таким чином, однією з умов підвищення фоточутливості плівок CZT є покращення їх кристалічної якості та отримання плівок з більшим розміром зерна.

3.7.1 Загальна характеристика ВАХ та σ - T залежностей плівок халькогенідів

3.7.1.1 ВАХ багат шарових структур на основі плівок ZnTe

Використання плівок халькогенідів у ряді приладових структур потребує вивчення їх електрофізичних характеристик, як то питомого опору, концентрації та енергії залягання пасток та глибоких рекомбінаційних центрів, тощо.

Для дослідження електричних властивостей та визначення параметрів глибоких ЛС у ЗЗ матеріалів вимірювалися темнові ВАХ сандвіч-структур – струмопровідна підкладка – плівка – верхній струмознімальний контакт при різних температурах вимірювання. Крім цього, досліджувалися залежності провідність - температура на омичній, а у ряді випадків квадратичній ділянках ВАХ. Енергії залягання донорних (акцепторних) центрів у плівках знаходились із залежностей $\lg \sigma = f(10^3/T)$, враховуючи той факт, що вони описуються рівнянням Арреніуса.

Для дослідження енергетичного спектру ЛС ТД у плівках сполук нами також був застосований метод, що базується на аналізі ВАХ у режимі СОПЗ. Відомо [244-250], що нелінійності і стрибки струму на ВАХ дозволяють визначити такі важливі характеристики пасток як їх енергія залягання у ЗЗ напівпровідника (E_t) та концентрація (N_t). Для отримання інформації про параметри ЛС, нами, наряду з традиційним модельним підходом, використовувався метод ІС глибоких пасток розвинутий раніше. Метод аналізу ВАХ СОПЗ був вибраний для дослідження ЛС у плівках, завдяки своїй високій чутливості до їх низьких концентрацій ($N_t < 10^{15} \text{ см}^{-3}$) та можливості застосування до напівізолюючих матеріалів, якими, внаслідок свого високого опору, є тонкі шари сполук A_2B_6 .

Типові ВАХ, виміряні при різних температурах, багат шарових структур, де плівки ZnTe були отримані при різних фізико-технологічних умовах конденсації, побудовані у подвійних логарифмічних координатах, наведені на рис 3.37.

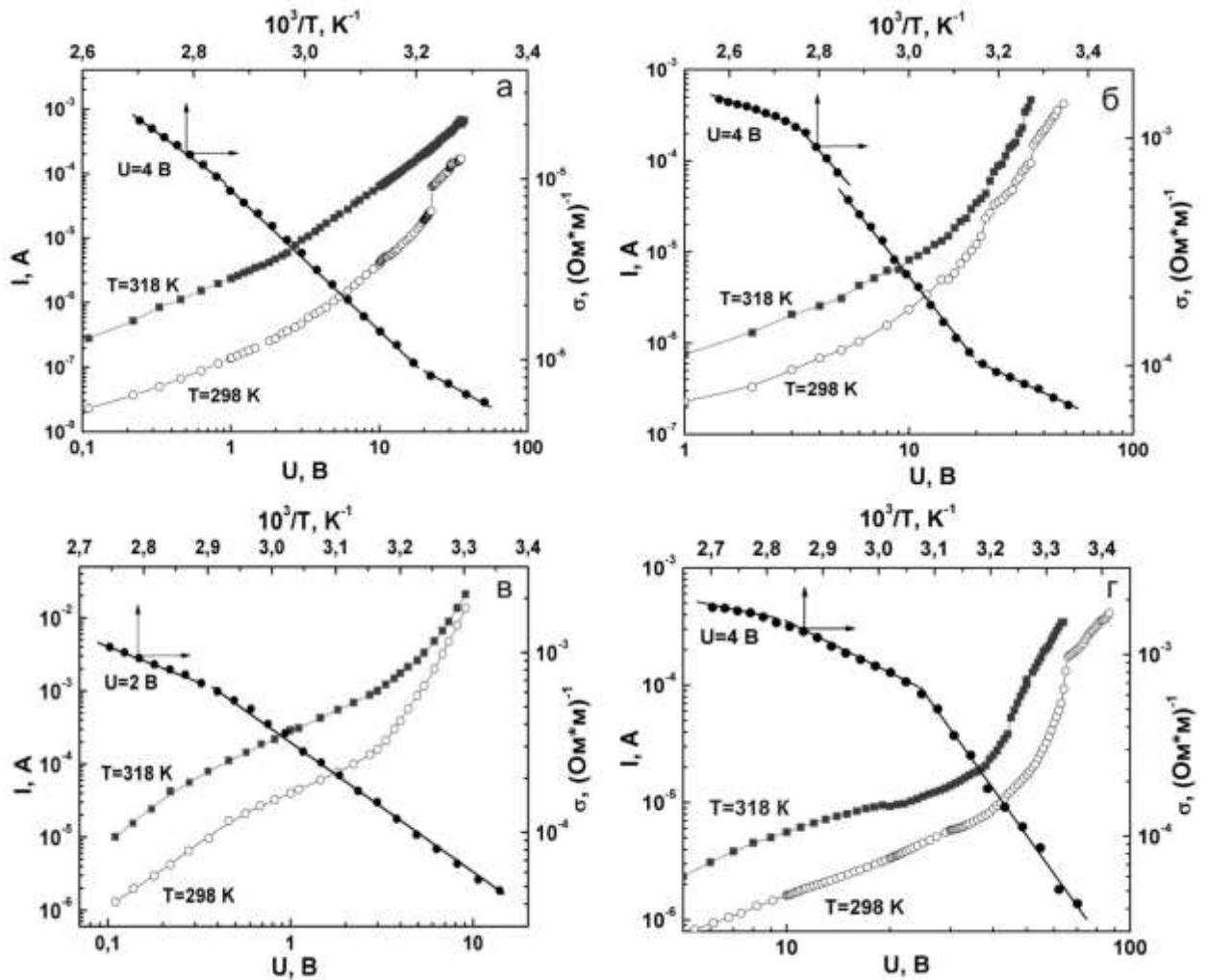


Рисунок 3.37 – Типові ВАХ структур Cr/ZnTe/Ag, виміряні при різних температурах, та залежності $\lg \sigma - 1/T$, одержані на омичній ділянці ВАХ. Плівки отримані при $T_e = 973\text{ K}$ та T_s : 673 K (а), 773 K (б), 823 K (в), 873 K (г)

На цьому рисунку також представлені $\sigma - T$ залежності, зняті на омичній ділянці кривих струм – напруга.

Як видно з рисунку, залежності провідність-температура низькотемпературних конденсатів являють собою дві-три лінійні ділянки, кут нахилу яких до осі T (рис. 3.38 а) зменшується при зменшенні температури вимірювання. Такі особливості $\sigma - T$ залежності є характерними для матеріалу, який містить декілька видів акцепторних домішок з різною енергією активації. У випадку ZnTe, який має p -тип провідності, вигляд $\sigma - T$ залежностей визначається саме акцепторними домішками. Деякі інші вигляди мають залежності високотемпературних конденсатів (рис. 3.38 в, г).

Тут ми бачимо лінійні ділянки, кут нахилу яких до осі T збільшується при зменшенні температури вимірювання. Це є характерним для скомпенсованих матеріалів [251-252]. Вплив компенсації починає проявлятися при достатньо низьких температурах вимірювання, коли концентрація електронів стає близькою до концентрації акцепторних центрів. При цьому, кут нахилу прямих до осі T зростає від значення $\Delta E_a/2k$ до значення $\Delta E_a/k$, звідки можна визначити енергію активації акцепторних станів.

Більш докладну інформацію про параметри ЛС в напівпровідникових плівках ZnTe можна отримати, знімаючи температурні залежності провідності на омічній та квадратичній ділянках ВАХ [244, 245]. Кут нахилу прямих до осі T на квадратичній ділянці дозволяє безпосередньо знайти енергію залягання пасток, при цьому виявляються більш мілкі рівні, оскільки глибокі заповнені носіями заряду, інжекттованими у матеріал з контакту.

На рисунку 3.38 наведено ряд ВАХ, знятих при різних температурах вимірювання та залежність провідність-температура зняту на їх омічній ділянці.

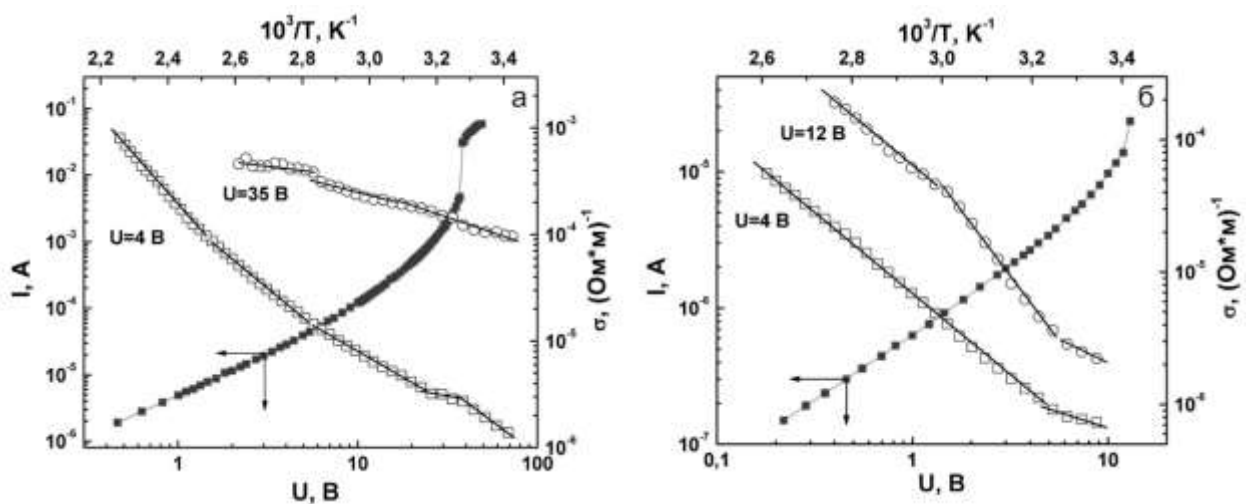


Рисунок 3.38 – Типові ВАХ структур Cr/ZnTe/Cr, виміряні при кімнатній температурі та залежності $\log \sigma - 1/T$, одержані на омічній та квадратичній ділянках ВАХ. Плівки ZnTe отримані при $T_e = 973$ K та T_s : 623 K (а); 723 K (б)

З рисунку видно, що провідність зразків при збільшенні T зростає, одночасно напруга повного заповнення пасток U_{TFL} , після якої відбувається різке збільшення провідності плівки, слабо залежить від температури.

Як показали дослідження, вигляд ВАХ багат шарових структур метал-напівпровідник-метал визначається умовами конденсації плівок халькогеніду, їх кристалічною структурою, матеріалом верхнього і нижнього струмознімальних контактів. Встановлено, що у випадку структур Cr/ZnTe/Ag, при різній полярності напруги зміщення, їх ВАХ були несиметричними. При цьому коефіцієнт випрямлення при $U \sim 0,5$ найчастіше складав 3-5. Прямому напрямку відповідала негативна полярність на верхньому струмознімальному контакті. Такі особливості ВАХ свідчать про утворення в структурі потенціального бар'єру на межі метал-напівпровідник. Найбільш цікавим було те, що асиметрію проявляли ВАХ симетричних структур Cr/ZnTe/Cr (рис. 3.39).

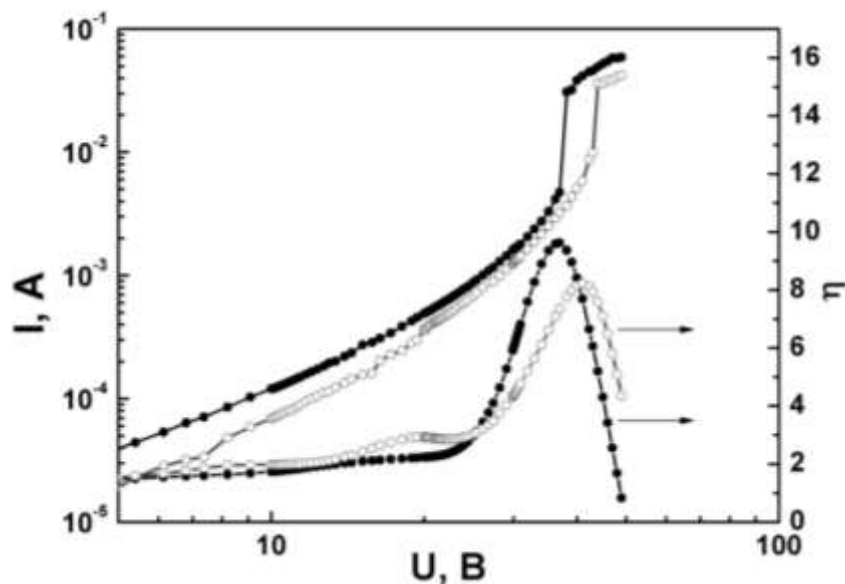


Рисунок 3.39 – Типова ВАХ СОПЗ багат шарової структури Cr/ZnTe/Cr у подвійних логарифмічних координатах при прямій (,) та оберненій (-) полярності напруги зміщення та результати її диференціювання. Плівка ZnTe отримана при $T_e = 973$ К та $T_s = 623$ К

Така асиметрія спостерігалася як в області малих, так і в області великої напруги зміщення, коли вигляд ВАХ визначався протіканням СОПЗ. Цей ефект є нетривіальним і потребує пояснення. Раніше, в результаті моделювання, нами було показано, що асиметрія ВАХ, при великих напругах зміщення, може бути обумовлена просторовою неоднорідністю зразків, пов'язаною з присутністю приповерхневих ЛС або розподілом пасток за товщиною зразків.

На ВАХ високотемпературних конденсатів ZnTe, в області високих напруженостей поля, спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруги. Як правило, виділялись ділянки з залежністю струму від напруги виду: $I - U$, $I - U^2$, $I - U^{3-5}$, $I - U^{8-10}$. У ряді випадків після суперлінійних ділянок спостерігалась квадратична залежність I від U , яка потім знову переходила у суперлінійну з дуже великим нахилом η ($\eta \sim 13-25$). Після цього відбувався стрибок струму, і зразки переключалися у низькоомний стан. Перехід високоомних зразків у низькоомний стан при цьому, у більшості випадків, був незворотним.

Особливості ВАХ добре розрізняються на залежностях $\eta - \log U$, які дозволяють виявити тонку структуру кривих струм-напруга (рис.3.40). Кожна точка цього графіку визначає кут нахилу кривої струм-напруга у подвійному логарифмічному масштабі до осі напруги. Залежності $\eta - \log U$ були одержані нами шляхом знаходження похідної у кожній експериментальній точці ВАХ СОПЗ. Як вже вказувалося, математично задача зводилася до побудови згладжувального кубічного сплайна, що апроксимує експериментальні дані та його диференціювання у вузлах.

Вигляд отриманих ВАХ при високій напрузі зміщення є характерним для монополярної інжекції носіїв, але оскільки згідно з [253] існують інші механізми струмоперенесення через зразки, які призводять до якісно подібних залежностей струм – напруга, проводилась додаткова їх ідентифікація згідно процедури, описаній раніше. Для цього здійснювався спільний аналіз залежностей $\lg I - \lg U$, $\eta - \lg U$ та $\log \eta - \lg U$. Це дозволило

ідентифікувати відповідні високовольтові механізми зарядоперенесення у зразках, а у деяких випадках визначити їх тип.

Для подальшого уточнення домінуючого механізму струмоперенесення через базовий шар ZnTe, нами у екстремальних точках залежності $\eta - \lg U$ розраховувався коефіцієнт дискримінації Q_{ext} та проводилося його співставлення з коефіцієнтами, характерними для інших механізмів [253]. Для цього використовувалися програми розроблені у [254]. В результаті розрахунків з'ясувалося, що практично у всіх випадках $Q_{ext} > 10^6 - 10^7$, що суттєво перевищує значення Q_{ext} , характерні для польової іонізації пасток, а також бар'єрного механізму зарядоперенесення у матеріалі. Це, у відповідності до [253], свідчить про те, що екстремуми на залежностях $\eta - \lg U$ обумовлені заповненням пасток, розміщених у плівках ZnTe, носіями заряду, інжекттованими з металевого контакту. Використання декількох методів визначення механізму зарядоперенесення у досліджених структурах, які доповнюють один одного, дозволило з великою достовірністю стверджувати, що особливості ВАХ багат шарових структур, де плівки ZnTe отримані при $T_s > 573$ К, були обумовлені саме механізмом СОПЗ.

У подальшому, нами оброблялися тільки ВАХ, вигляд яких був обумовленим інжекційними струмами. На таких кривих, ділянці стрімкого зростання струму, як правило, передує ділянка з майже квадратичною залежністю I від U (рис. 3.38 - 3.40). Це є характерним для СОПЗ у випадку присутності у зразках мілких пасток [244].

На кривих $\eta - \lg U$, отриманих у результаті обробки ВАХ СОПЗ, як правило, спостерігалось 1–2 максимуми, яким на $I - U$ залежностях відповідали ділянки стрімкого зростання струму. При цьому, найбільш часто, значення η_{ext} лежали в інтервалі 8–10. Іноді на залежності $\eta - \log U$ виявлялися практично горизонтальні ділянки з майже сталим нахилом $\eta > 2$. Особливості ВАХ у першому і другому випадках можна пояснити присутністю у зразках ряду моноенергетичних або близьких до моноенергетичних пасток з різною глибиною залягання і концентрацією, або

присутністю експоненціального (чи іншої форми) розподілу ЛС за енергією. Особливі точки ВАХ СОПЗ та суперлінійні ділянки у подальшому були використані для розрахунку параметрів пасток в матеріалі, омічні ділянки – для розрахунку питомої провідності шарів ZnTe, яка становила $\sigma = (10^4 - 10^5)$ Ом·м.

Результати вивчення енергетичного спектру пасток у плівках ZnTe можливо частково перевірити шляхом дослідження температурної залежності провідності конденсатів. Типові графіки $\lg \sigma - 1/T$, зняті на омічній ділянці ВАХ, наведені на рис. 3.38-3.39. У області температурної активації провідності звичайно спостерігалось 2–3 лінійні ділянки, з нахилу яких визначалася енергія активації провідності. Розрахунки цієї енергії проводились у відповідності з виразами, характерними для некомпенсованих або компенсованих напівпровідників, залежно від вигляду залежності $\lg \sigma - 1/T$ [95, 97, 251, 252,]. Слід відмітити, що нами [255], як і авторами [256], спостерігалася зміна провідності досліджуваних зразків при їх відпалах у процесі знімання $\sigma - T$ залежностей. Як правило, стабілізація властивостей плівок ZnTe спостерігалася після другого відпалу до 373 К, саме після цього визначалися параметри ЛС у матеріалі.

3.7.1.2 ВАХ багат шарових структур на основі плівок CdTe

Дослідження плівок інших халькогенідів здійснювалося аналогічно до того як це було описано для шарів ZnTe. Типові ВАХ від багат шарових структур, де плівки CdTe отримані при різних фізико–технологічних умовах конденсації, наведені на рис 3.40. Як показали дослідження, вид ВАХ, як і у випадку плівок ZnTe, визначався умовами конденсації базового матеріалу, його кристалічною структурою, матеріалами струмознімальних контактів.

Встановлено, що у випадку структур Ag/CdTe/Mo при малій нарузі зміщення і різній полярності ВАХ структур були майже симетричними. При цьому коефіцієнт випрямлення при $U \sim 0,5$ В не перевищував 5, а у більшості випадків складав 1,1–2,0. Прямому напрямку відповідала негативна

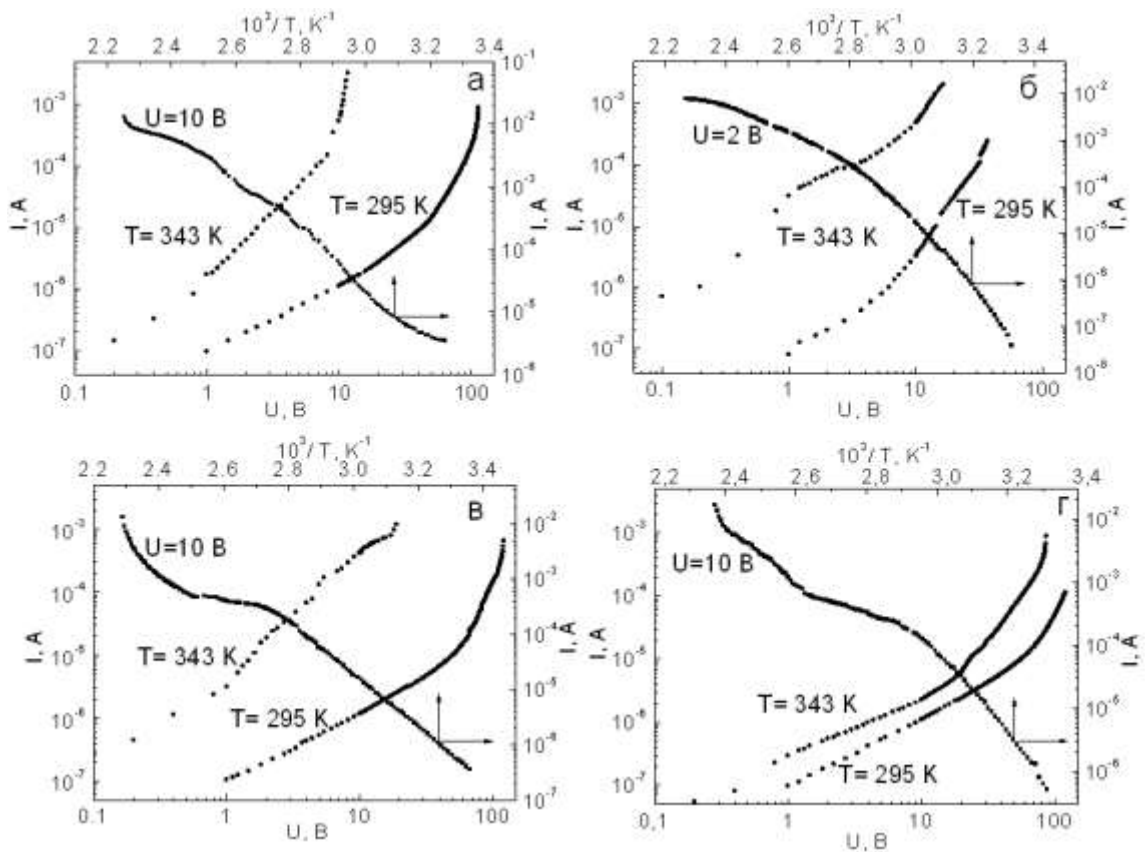


Рисунок 3.40 – Типові ВАХ структур Ag/CdTe/Mo, виміряні при різних температурах T та $\log \sigma - 1/T$ залежності одержані при напрузі U . Плівки CdTe отримані при $T_e = 893$ K та T_s : 773 K (а); 748 K (б); 723 K (в); 673 K (г)

полярність на верхньому струмознімальному контакті. ВАХ структур In/CdTe/Mo при прямому зміщенні в основному були схожі на залежності струм – напруга сандвіч структур Ag/CdTe/Mo, але при зворотній напрузі на ВАХ спостерігалися сублінійні ділянки, що свідчить про випрямлення струму у зразках внаслідок існування заборного шару.

На ВАХ високотемпературних конденсатів при негативній полярності на верхньому контакті спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруги: $I \sim U$, $I \sim U^2$, $I \sim U^{3.5}$, $I \sim U^{7.8}$. У ряді випадків, після суперлінійних ділянок знову спостерігалась квадратична залежність I від U , яка потім переходила у суперлінійну з нахилом $\eta \sim 13-25$. Особливості ВАХ добре розрізняються на залежностях $\eta - \lg U$, які дозволяють виявити тонку структуру кривих струм-напруга (рис.3.41).

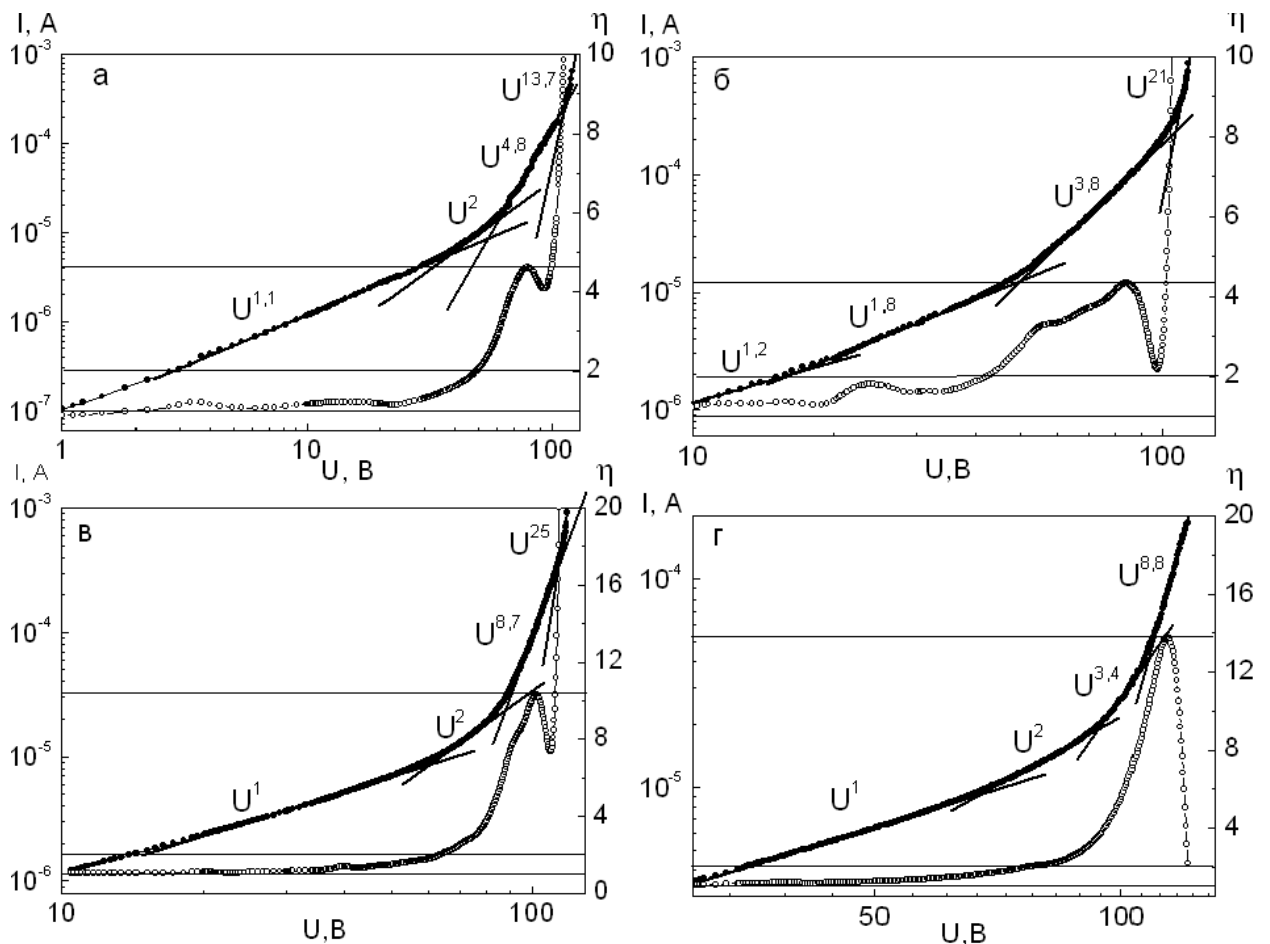


Рисунок 3.41 – ВАХ СОПЗ багат шарових структур Ag/CdTe/Mo у подвійних логарифмічних координатах та результати їх диференціювання.

Плівки CdTe отримана при $T_e = 893$ K та різних T_s : 723 K (а); 773 K (б); 798 K (в); 823 K (г)

Вигляд ВАХ досліджених зразків при зміні полярності і величини напруги зміщення U , як показано у [257, 258], можна пояснити у рамках діодної моделі у присутності високого послідовного опору діода. У цьому випадку при низьких напругах струм через багат шарову структуру обмежується збідненим шаром на границі поділу плівка CdTe – провідна підкладка, а при високих напругах – об’ємним зарядом у базовому шарі. Зразок при цьому необхідно розглядати як довгу інжекційну структуру [253, 258]. У ряді випадків необхідно враховувати тунельно прозорий шар окису TeO_2 , який дуже швидко утворюється на поверхні CdTe при винесенні плівок на повітря, що встановлено раніше.

Вигляд отриманих ВАХ при високій напрузі зміщення є характерним

для монополярної інжекції носіїв, але для уточнення механізму зарядоперенесення нами проводився додатковий аналіз кривих аналогічний тому який здійснювався для плівок ZnTe. Залежності $\lg \eta - \lg U$ які використовувалися для ідентифікації режимів перенесення у багатошарових структурах наведені на рис. 3.42.

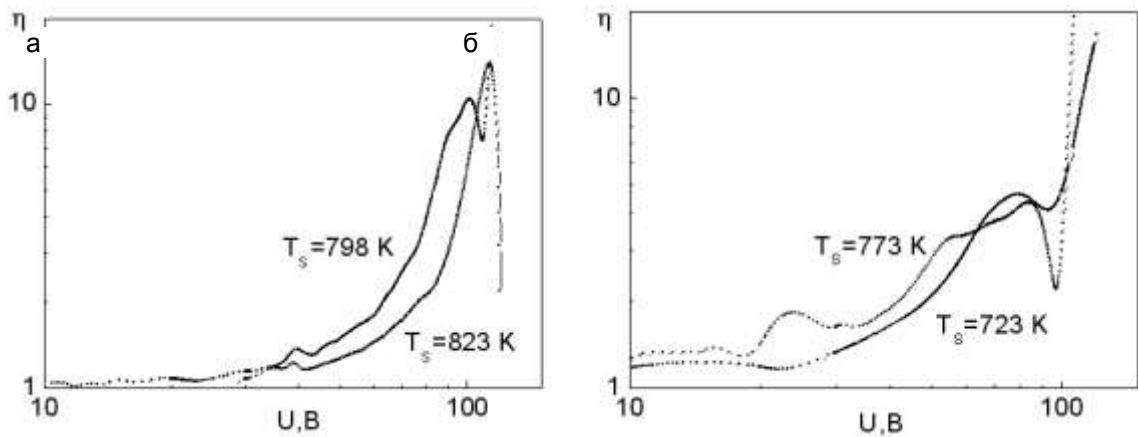


Рисунок 3.42 – Залежності $\log \eta - \log U$, які використовувалися для ідентифікації режимів перенесення у багатошарових структурах Ag/CdTe/Mo, з базовим шаром CdTe отриманим при $T_e = 893$ К та різних температурах підкладки T_s

Результати розрахунків дискримінаційного коефіцієнта $Q_{ext} > 10^6 - 10^7$ та його порівняння з коефіцієнтами характерними для інших механізмів зарядоперенесення наведені у таблиці 3.13 однозначно свідчать, що особливості ВАХ обумовлені саме механізмом СОПЗ.

Високо польові механізми зарядоперенесення (ефект Пула-Френкеля чи інші) у плівках CdTe, як свідчить аналіз залежностей $\lg \eta - \lg U$, спостерігались лише при напрузі близької до переключення структур у низькоомний стан. Перехід високоомних зразків у низькоомний стан при цьому, у більшості випадків, як і для плівок ZnTe, був незворотним. На кривих $\eta - \lg U$, отриманих у результаті обробки ВАХ СОПЗ структур з шаром CdTe, як правило, спостерігалось 1–4 максимуми. Їм на $I - U$ залежностях відповідали ділянки стрімкого зростання струму, обумовлені заповненням пасток. η_{ext} в цих точках найбільш часто приймало значення 4–8.

Таблиця 3.13 – Результати ідентифікації механізмів зарядоперенесення через зразки

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

На залежності $\eta - \lg U$ також виявлялися ділянки з майже постійним нахилом $\eta > 2$. Як вже вказувалося, такі особливості ВАХ можна пояснити присутністю у зразках ряду моноенергетичних або близьких до моноенергетичних пасток з різною глибиною залягання і концентрацією або присутністю експоненціального (чи іншої форми) розподілу ЛС за енергією.

Метод ІС за ВАХ СОПЗ дозволяє побудувати залежності $h(E)=1/e \cdot d\rho/dE_F - E_F$, які фактично дають можливість реконструювати енергетичний розподіл пасток у ЗЗ матеріалу. При розрахунках параметрів ЛС їх глибина залягання знаходилась згідно положення максимуму на залежності $h(E)$, а концентрація визначалась за площею під кривою. Для обробки експериментальних даних нами в основному використовувалося низькотемпературне наближення методу ІС [254, 259-261]. При цьому застосовувались як точні, так і спрощені співвідношення методу. Використовувались також модельні уявлення розвинуті у [244, 245], які

базуються на параболічній апроксимації ступеня ВАХ. Це дозволило суттєво підвищити достовірність одержаних результатів, а також уникнути похибок, пов'язаних з некоректністю операції диференціювання, яка використовується при обробці ВАХ. Деякі результати реконструкції енергетичного розподілу пасток у зразках з використанням методу ІС наведені на рис. 3.43.

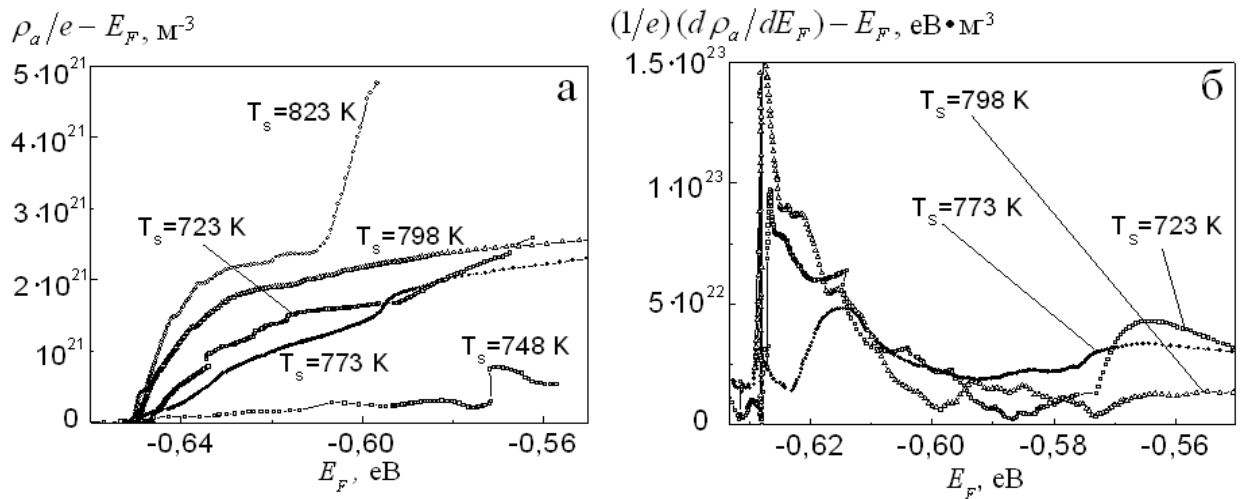


Рисунок 3.43 – Типові диференціальні криві $\rho_a/e - E_F$ (а) та $\frac{1}{e} \frac{d\rho_a}{dE_F} - E_F$ (б),

які одержані у результаті обробки ВАХ СОПЗ

Результати вивчення енергетичного спектру пасток у плівках CdTe методом ВАХ СОПЗ перевірялися шляхом дослідження температурної залежності провідності конденсатів. Типові графіки $\lg \sigma - 1/T$ зняті на омичній ділянці ВАХ наведені на рис. 3.44. Як видно з цього рисунка, для досліджених сандвіч-структур в області високих температур має місце активаційна залежність провідності, яка при зниженні T переходить у безактиваційну. У області температурної активації провідності спостерігалось 2–4 лінійні ділянки, розділені ділянкою насичення домішок, де нахил лінії визначався температурною залежністю рухливості носіїв. Енергія активації провідності визначалась нами на кожній лінійній ділянці кривої $\lg \sigma - 1/T$ ($\lg \sigma T^{3/2} - 1/T$).

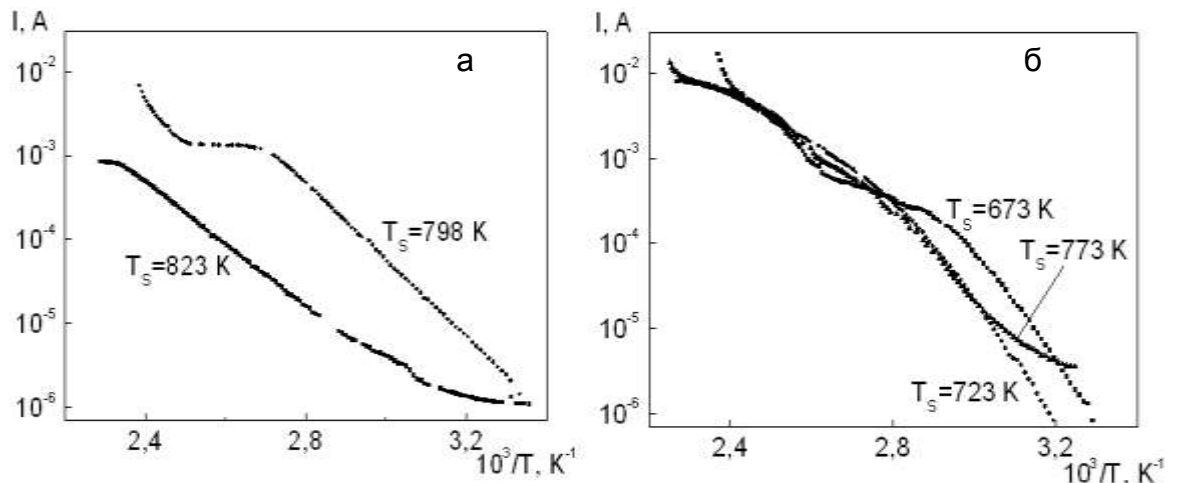


Рисунок 3.44 – Типові залежності $\log \sigma-1/T$ зняті на омичній ділянці ВАХ сандвіч структур Ag/CdTe/Mo. Плівки CdTe отримані при $T_e = 893$ К та різних температурах підкладки T_s

Розрахунки активаційної енергії проводились у відповідності з виразами характерними для некомпенсованих або компенсованих напівпровідників залежно від вигляду функції $\lg \sigma-1/T$ [95-97].

3.7.2 Визначення параметрів ЛС плівок халькогенідних сполук із ВАХ СОПЗ та σ - T залежностей

3.7.2.1 Параметри ЛС у плівках ZnTe

Результати розрахунків параметрів ЛС у конденсатах ZnTe, отриманих в різних фізико-технологічних умовах, знайдені з ВАХ шляхом їх аналізу наведені у таблиці 3.14. Цим методом у плівках ZnTe виявляється ряд груп пасток з найбільш ймовірною глибиною залягання, що складає $E_{t1} = 0,21$ еВ; $E_{t2} = (0,32-0,34)$ еВ, $E_{t3} = 57$ еВ; $E_{t4} = (0,41-0,42)$ еВ; $E_{t5} = 0,89$ еВ. Точність розрахунків глибини залягання пасток не перевищувала kT , тобто 0,026 еВ при кімнатній температурі. Концентрація знайдених ЛС лежить в інтервалі $N_t = (10^{14} - 10^{15})$ см⁻³. У більшості зразків домінуючими пастками, які в основному визначали вигляд ВАХ СОПЗ, є ЛС з енергією $E_t = (0,32-0,33)$ еВ.

Таблиця 3.14 - Параметри ЛС у плівках ZnTe, знайдені з ВАХ СОПЗ

Режим конденсації плівок	з ВАХ СОПЗ		з $\sigma-T$ залежності на квадратичній ділянці	
	E_t , eV	N_t , cm^{-3} ,	E_t , eV	N_t , cm^{-3} ,
$T_s = 623$ K, $T_e = 973$ K	-	-	0,21	$2,1 \cdot 10^{14}$
	0,34	$8,6 \cdot 10^{14}$	0,34	$7,3 \cdot 10^{14}$
$T_s = 673$ K, $T_e = 973$ K	0,33	$5,3 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s = 723$ K, $T_e = 973$ K	0,34	$2,9 \cdot 10^{14}$	0,33	$4,1 \cdot 10^{14}$
	-	-	0,57	$5,5 \cdot 10^{14}$
	-	-	0,89	$8,4 \cdot 10^{14}$
$T_s = 773$ K, $T_e = 973$ K	0,32	$5,3 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s = 823$ K, $T_e = 973$ K	0,42	$2,1 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s = 873$ K $T_e = 973$ K	0,32	$1,5 \cdot 10^{15}$	-	-
$T_s = 623$ K $T_e = 973$ K	0,35	$8,8 \cdot 10^{14}$ (+)	-	-
	0,37	$1,1 \cdot 10^{15}$ (-)	-	-

В останньому рядку таблиці 3.14 наведені результати розрахунку параметрів пасток у зразках з симетричними контактами Cr/ZnTe/Cr. Знімання ВАХ проводилось при прямій і оберненій напрузі зміщення (плюс або мінус на верхньому контакту), прикладеній до зразка. Як видно з таблиці, отримані значення параметрів ЛС дещо відрізняються між собою. Цю відмінність, як вже вказувалося, можна пояснити просторовою неоднорідністю зразків. Аналіз свідчить, що концентрація пасток біля підкладки є більшою ніж на відкритій поверхні плівки. Це узгоджується з даними структурних досліджень, які свідчать про зростання розміру зерен та покращення якості плівок при збільшенні їх товщини.

Інтервал сканування спектру ЛС у плівках ZnTe визначався положенням рівноважного рівня Фермі E_{F0} , тобто його положенням при відсутності інжекції носіїв у зразок (на омічній ділянці ВАХ), та квазірівня Фермі у момент переключення багат шарових структур у низькоомний стан. Початкове положення рівня

Фермі задавалося рівноважною концентрацією носіїв у матеріалі, а отже провідністю плівок ZnTe. Як показали розрахунки, практично у всіх досліджених конденсатах положення рівноважного рівня Фермі E_{F0} співпадало або було близьким до енергії найбільш глибоких ЛС, виявлених у відповідних зразках. Це обумовлено закріпленням рівня Фермі пастками внаслідок того, що концентрація вільних носіїв у плівках є близькою до повної концентрації ЛС, розташованих на межах зерен та в об'ємі кристалітів конденсатів. В результаті найбільш глибокі пасткові рівні в плівках ZnTe методом аналізу ВАХ СОПЗ не виявлялися.

Можливість виявлення у зразках мілких пасток ($E_t \leq 0,21$ еВ) обмежувалася явищем їх переключення у низькоомний стан, яке стимулювалось саме заповненням ЛС. Тому нами, методом ВАХ СОПЗ, спостерігалися лише пастки, які мали енергію залягання більшу, ніж зазначена. Однак, у досліджених зразках можливо існування пасткових рівнів з енергією залягання, як меншою ніж 0,21 еВ, так і більшою ніж 0,42 еВ, про що свідчать дані, одержані з нахилу залежностей провідність - температура на омічній та квадратичній ділянці ВАХ і спектрів люмінесценції.

Як свідчить аналіз $\sigma - T$ залежностей на омічній ділянці ВАХ, для високотемпературних полікристалічних конденсатів ZnTe, є характерними такі енергії активації провідності: 0,05 еВ; (0,14-0,15) еВ; (0,20-0,21) еВ; (0,33-0,34) еВ; (0,42-0,43) еВ; (0,51-0,52) еВ; (0,57-0,58) еВ; (0,69-0,70) еВ та 0,89 еВ (таблиця 5.7). Як правило, на температурній залежності провідності від одного зразка спостерігалось 2-3 ділянки сталого нахилу, що свідчить про присутність у плівці одразу декількох видів дефектів.

Слід зазначити, що ряд значень E_t , знайдених з $\sigma - T$ залежностей,

добре корелюють зі значеннями глибини залягання пасток, які визначені у плівках ZnTe методами ВАХ СОПЗ (табл. 3.14) та низькотемпературної ФЛ.

Оскільки плівки телуриду цинку спеціально не легувалися, можна зробити висновок, що всі знайдені ЛС обумовлені власними ТД, їх комплексами, неконтрольованими домішками та їх комплексами з власними дефектами. Нажаль, методи, що використані для знаходження параметрів ЛС, не дозволяють визначити їх природу. Однак така інтерпретація можлива шляхом співставлення експериментальних результатів з літературними даними.

ЛС у монокристалах та плівках ZnTe методом ВАХ СОПЗ вивчалися у роботах [244, 262, 263]. Як можна побачити з таблиці 3.15, виявлена нами у плівках ZnTe концентрація пасток є значно меншою ніж у конденсатах, отриманих методом лазерного випаровування, електроосадження і навіть у монокристалічному матеріалі. Це свідчить про високу структурну досконалість та стехіометричність шарів.

Дослідженню температурних залежностей провідності монокристалів та плівок ZnTe присвячена більша кількість робіт [143, 146, 147, 264-269] ніж дослідженню ВАХ СОПЗ. На σ - T залежностях від монокристалів ZnTe, як свіже вирощених, так і відпалених у водневій атмосфері, автори [143] спостерігали ділянки з енергією активації 0,03 еВ; 0,14 еВ; (0,23-0,25) еВ; 0,28 еВ; 0,36 еВ та (0,41-0,45) еВ. Ці енергії непогано корелюють з отриманими нами (0,05 еВ; (0,14-0,15) еВ; (0,20-0,21) еВ; (0,33-0,34) еВ; (0,42-0,43) еВ). Нажаль, Корбутяк з співавторами [143] ідентифікують тільки рівень 0,36 еВ, який пов'язують з дефектом O_{Te} . В нелегованих плівках ZnTe, отриманих електронно-променевим випаровуванням, з нахилу σ - T залежностей автори [266] визначили енергію активації провідності зразків, яка склала $E_1 = (0,48-0,51)$ еВ, $E_2 = 0,89$ еВ, $E_3 = (0,94-0,96)$ еВ, $E_4 = (0,98-1,03)$ еВ. Такі ж дослідження високоомних $R = (8,7 \cdot 10^9 - 8 \cdot 10^{11})$ Ом плівок ZnTe, отриманих високочастотним катодним розпиленням [269], дали наступні результати – $E=0,48$ еВ. Русу з співавторами [256] у плівках, отриманих

Таблиця 3.15 - Глибини залягання рівнів ЛС дефектів у 33 ZnTe, визначених з нахилу σ - T залежностей

T_s, K	623		673	723		773	823		873	Можлива інтерпретація рівнів
ділянка	ом.	кв.	ом.	ом.	кв.	ом.	до відп.	після відп.	ом.	
енергія, еВ										
E_9					0,89					
E_8	0,70								0,69	
E_7			0,58	0,58	0,57			0,58		$V_{Te}^{2+} (Zn_i^{2+})$ [265]
E_6	0,51			0,52		0,51	0,52			$V_{Zn}^{2-} (0,50)$ [268]
E_5	0,43		0,42					0,42		$O_{Te} (0,41)$ [265]
E_4	0,33	0,34	0,33		0,33		0,34	0,34	0,33	$O_{Te} (0,36)$ [143]
E_3		0,21		0,20		0,20				$V_{Zn}^{2-} (0,21)$ [265]
E_2						0,14			0,15	$V_{Zn}^{2-}, Cu_{Zn}^+ (0,15)$ [268]
E_1		0,05								$V_{Zn}^- (0,05)$ [163]

методом КЗО, спостерігали рівні з енергією (0,75-1,20) еВ. У роботі [268], де досліджені нелеговані та леговані міддю вакуумні конденсати ZnTe, знайдені рівні з енергією активації 0,05; (0,12-0,15) еВ та 0,50 еВ. Перші автори не ідентифікують ці рівні, другі пов'язують з домішкою Cu_{Zn}^+ , а треті з власним дефектом V_{Zn}^{2-} . ЛС з енергією активації 0,22 еВ спостерігалися авторами [270] у нелегованих плівках ZnTe, отриманих методом термічного випаровування у вакуумі. Їх інтерпретація нажаль відсутня. σ - T залежності характерні для компенсованих зразків отримали автори [271]. Вони досліджували епітаксіальні плівки ZnTe, нанесені методом MOVPE на підкладки GaAs. Енергія активації провідності цих зразків $E = 0,103$ еВ пов'язується авторами з комплексом $C_{Te} - D_{Zn}$. Як ми бачимо, в телуриді цинку спостерігається велика кількість дефектів з енергіями активації, що лежать у інтервалі (0,05-1,2) еВ, але більшість з них в наш час не ідентифіковані.

Все ж більшу частину рівнів, знайдених нами у плівках ZnTe, ідентифікувати можна, хоча і з деякою долею ймовірності. Рівень з $E_1 = 0,05$ еВ звичайно пов'язують з однозарядною V_{Zn}^- , а $E_2 = 0,15$ еВ – двозарядженою вакансією цинку V_{Zn}^{2-} [146, 147]. У більш пізніх роботах останній рівень вважають обумовленим міддю, яка є традиційною залишковою домішкою у ZnTe, а двозарядженій вакансії цинку приписують більш глибокий рівень енергій – 0,21 еВ [265]. Вважається, що енергію активації (0,36-0,40) еВ [143, 147] має звичайна у телуриді цинку домішка заміщення – O_{Te} . Ще більш глибокий рівень 0,58 еВ автори роботи [265] пов'язують з вакансією телуру V_{Te}^{2+} (міжвузловим цинком Zn_i^{2+}). Можлива інтерпретація знайдених у плівках ZnTe ЛС наведена у таблиці 7.3. Інші енергетичні рівні дефектів на нашу думку належать неконтрольованим домішкам та комплексам власний дефект - домішка.

3.7.2.2 Параметри ЛС у плівках CdTe

Результати розрахунків параметрів ЛС у конденсатах CdTe знайдені з ВАХ СОПЗ з використанням методу ІС та методу розвиненому у [253] наведені у табл. 3.16.

Таблиця 3.16 - Параметри ЛС у плівках CdTe, які розраховані з використанням кількох модифікацій диференційного методу

Режим конденсації плівок	Модельний метод [253]		Метод ІС [254, 272-274]			Моделювання ТД $N, \text{см}^{-3}$
	$E_t, \text{еВ}$	$N_t, \text{см}^{-3},$ монорівень	$E_t, \text{еВ}$	$N_t, \text{см}^{-3},$ монорівень	$N_t, \text{см}^{-3},$ гаус	
$T_s=723 \text{ К},$ $T_e = 893 \text{ К}$	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	$4,4 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{15}$	
$T_s=748 \text{ К},$ $T_e = 893 \text{ К}$	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	$2,7 \cdot 10^{15}$	$4,6 \cdot 10^{14}$	
$T_s=773 \text{ К},$ $T_e = 893 \text{ К}$	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	$3,5 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{15}$	
$T_s=798 \text{ К},$ $T_e = 893 \text{ К}$	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	$1,7 \cdot 10^{15}$	$4,2 \cdot 10^{15}$	
$T_s=823 \text{ К},$ $T_e = 893 \text{ К}$	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	$1,7 \cdot 10^{16}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	
$T_s=748 \text{ К},$ $T_e = 1068 \text{ К}$	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	$4,3 \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^{13}$	
епітаксіальна $T_s=753 \text{ К},$ $T_e = 993 \text{ К}$			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	$1,1 \cdot 10^{14}$	$4,9 \cdot 10^{12}$	

Цими методами у плівках CdTe виявляється ряд груп пасток з найбільш ймовірною глибиною залягання, що складає $E_{t1}=(0,68-0,70)$ еВ, $E_{t2}=(0,60-0,63)$ еВ, $E_{t3}=(0,56-0,57)$ еВ, $E_{t4}=(0,51-0,53)$ еВ, $E_{t5}=(0,45-0,46)$ еВ, $E_{t6}=(0,39-0,4)$ еВ. Точність визначення E_t як і для плівок ZnTe складає kT . Концентрація знайдених ЛС лежить в інтервалі $N_t=(10^{12}-10^{15})$ см⁻³ і у більшості випадків зростає при наближенні їх енергій залягання до краю зони провідності. Пастки за формою профілю $h(E) = N/\sqrt{2\pi}\sigma_t \exp(\Delta E^2/2\sigma_t^2)$ є близькими до моноенергетичних з напівшириною $\sigma_t = 0,011-0,015$ еВ. У більшості зразків домінуючими пастками, які в основному визначали вигляд ВАХ СОПЗ, є ЛС з енергією $E_t = (0,60-0,63)$ еВ; $E_t = (0,56-0,57)$ еВ; $E_t = (0,45-0,46)$ еВ. Лише пастки з енергією $E_t=0,40$ еВ у випадку, якщо вони виявлялись, мали більшу концентрацію.

Слід відзначити, що ЛС, що спостерігались у полікристалічних плівках, виявлялись також і у монокристалічних зразках. У 33 монокристалічного телуриду кадмію вдавалось розрізнити пастки з енергією залягання $E_t = (0,56-0,57)$ еВ; $E_t = (0,52-0,53)$ еВ; $E_t = (0,45-0,46)$ еВ та $E_t = (0,40-0,41)$ еВ.

Сканування пасток у плівках CdTe як і у шарах ZnTe проводилося в інтервалі від рівноважного рівня Фермі E_{F0} ($E_t > 0,70$ еВ) до квазірівня Фермі у момент переключення багатошарових структур у низькоомний стан ($E_t \leq 0,40$ еВ). Оскільки монокристалічні конденсати мали нижчий опір ніж полікристалічні (у 10-100 разів), рівноважний рівень Фермі був розташований у них ближче до зони провідності (валентної) ніж у полікристалічних. У зв'язку з цим найбільш глибокі пастки методом ВАХ СОПЗ у монокристалічних плівках не виявлялися. Саме тому пастки з $E_t \sim 0,70$ еВ та $E_t \sim 0,62$ еВ, які знайдені нами у полікристалічних зразках, цілком можливо можуть бути присутніми і у більш низькоомних монокристалічних плівках

Як свідчить аналіз $\sigma-T$ залежностей у високотемпературних полікристалічних конденсатах спостерігались такі енергії активації їх провідності $E_t = 0,15; 0,33; (0,40-0,41); 0,46; (0,60-0,61), 0,80$ еВ. У

монокристалічних плівках виявлялися ЛС з меншою енергією активації: $E_t = (0,06-0,07); (0,13-0,14); (0,22-0,23); 0,29; 0,40; 0,46$ еВ. Енергія активації $E_t = (1,50-1,52)$ еВ, яка є характерною для високих температур вимірювання, відповідає ширині ЗЗ матеріалу. Слід зазначити, що значення E_t знайдені з $\sigma-T$ залежностей добре корелюють зі значеннями глибини залягання пасток, які спостерігалися у плівках CdTe методом ВАХ СОПЗ.

Результати співставлення глибин залягання ЛС знайдених з ВАХ СОПЗ та $\sigma-T$ залежностей наведені у табл. 3.17.

Таблиця 3.17 - Глибини залягання рівнів ЛС дефектів у ЗЗ CdTe

Із ВАХ СОПЗ	ΔE , еВ		Можлива інтерпретація
	Із $\sigma-T$ залежностей		
полікристалічні плівки	полікристалічні плівки	епітаксіальні плівки	
0,68-0,70	-	-	V_{Te}^{2+} (0,71 еВ) [276]
0,60-0,63	0,60	-	Te_{Cd}^{2+} (0,59 еВ) [276]
0,56-0,57	0,57	-	Cd_i^{c2+} (0,56 еВ) [276]
0,51-0,53	-	-	V_{Te}^{2+} (0,50 еВ) [275]
0,45-0,46	0,46	0,46	Cd_i^{c+} (0,46 еВ) [276]
0,39-0,40	0,40-0,41	0,40	Te_{Cd}^{2+}, V_{Te}^{+} (0,40 еВ) [275]
-	0,33	0,29	Cd_i^{a2+} (0,33 еВ) [276]
-	-	0,22-0,23	Cd_i^{2+} (0,20 еВ) [275]
-	0,15	0,13-0,14	
-	-	0,06-0,07	

Інтерпретація виявлених у плівках CdTe ЛС проводилася шляхом співставлення експериментальних результатів з літературними даними. Відповідні результати наведені у табл. 7.5. Як вже вказувалося, існує велика кількість суперечливих даних про глибини залягання рівнів тих чи інших ТД у

CdTe, саме тому наведена інтерпретація є приблизною. Нами для встановлення типу виявлених пасток в основному використовувалися дані Вея [275, 276], отримані їм методом «*ab initio*».

Згідно з розрахунками Вея глибокі центри з глибиною 0,71 еВ належать V_{Te}^{2+} . Нами експериментально спостерігався рівень з $E_T=(0,68-0,70)$ еВ, який можливо обумовлений саме цим дефектом. Аналогічно ЛС з енергіями E_c- (0,60-0,63) еВ можуть належати антиструктурному дефекту Te_{Cd}^{2+} (0,59 еВ), а з (0,56-0,57) еВ та (0,45-0,46) еВ міжвузловому кадмію у різних зарядових станах - Cd_i^{c2+} (0,56 еВ), Cd_i^{c+} (0,46 еВ). Рівень з енергією $E_c-0,29$ еВ те ж утворюється власним дефектом пов'язаним з кадмієм Cd_i^{a2+} (0,33 еВ). Різні енергії іонізації міжвузлового кадмію обумовлені його розташуванням в окто- або тетраедричному положенні у кристалічній ґратці матеріалу.

4 РОЗРАХУНОК АНСАМБЛЮ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У CdTe У РАМКАХ КВАЗІХІМІЧНОГО ФОРМАЛІЗМУ

4.1 Розрахунок ансамблю ТД у монокристалах та плівках CdTe

В умовах мінімізації кількості протяжних дефектів електрофізичні та оптичні властивості моно- і полікристалічних плівок халькогенідів, а отже експлуатаційні характеристики приладів на їх основі, визначаються ансамблем ТД. Особливо важливою є оптимізація спектру ЛС у шарах CdTe, CZT та СМТ, які використовуються як матеріал детекторів жорсткого випромінювання [167, 276]. Це пов'язано з тим, що ці матеріали повинні мати великий питомий опір і одночасно добуток рухливості на час життя носіїв заряду $\mu\tau$ [277].

Однак необхідно констатувати, що у наш час механізми дефектоутворення та спектр енергетичних рівнів ТД у 33 бінарних сполук вивчені не достатньо, а ідентифікація більшості ЛС цих дефектів у 33 матеріалу є спірною [167, 276, 278-283]. Особливо не визначеною є ситуація з вивченням процесів дефектоутворення у CdTe, оскільки на відміну від інших сполук цієї групи, наряду з дефектами Шоткі та Френеля за підгратками металу і халькогена, тут можуть виникати антиструктурні дефекти [276, 282-284]. Саме тому CdTe був основним об'єктом наших досліджень.

Розвиток уявлень про дефектну структуру монокристалів CdTe відбувається шляхом моделювання ансамблю ТД у матеріалі та порівняння отриманих результатів з експериментальними даними. Стан високотемпературної рівноваги дефектів, при цьому зазвичай, визначається на основі аналізу залежностей концентрації вільних носіїв у халькогеніді від температури відпалу зразків T_p , тиску пари компонентів сполуки при відпалі (P_{Cd} , P_{Te_2}), чи активності домішки (у легованому матеріалі). Розрахунок ансамблю ТД у матеріалах проводиться з використанням квазіхімічного формалізму.

Відповідна методика розрахунку 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 [278]. Концентрація заряджених дефектів розраховувалася за допомогою статистики Фермі-Дірака та рівняння електронейтральності [285].

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 [286, 279]. 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 закалюванні [279].

Останнім часом спостерігається тенденція до розрахунків концентрації власних та домішкових дефектів у різних матеріалах з “перших принципів” - «*ab initio*» [280-284, 287, 288]. Це забезпечує більш правильний, порівняно з класичним, підхід до опису ансамблю ТД у матеріалі: спочатку розраховується концентрація впроваджених з газової фази нейтральних дефектів, а потім розглядаються процеси їх іонізації у твердому тілі в залежності від положення рівня Фермі, який визначається як власними дефектами так і легуючими та неконтрольованими домішками.

Для випадку повної рівноваги, концентрацію будь-якого ТД можна виразити через термодинамічні потенціали процесу дефектоутворення наступним чином [276]:

$$n \cdot p = K_i = f(T), \quad (4.1)$$

$$N(A_i^0) = \frac{n_0 P_A \sqrt{T}}{K} \exp\left(\frac{S_{A_i^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{A_i^0} + U_{A_i^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.2)$$

$$N(V_A^0) = \frac{n_0}{P_A \sqrt{T}} K \exp\left(\frac{S_{V_A^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{V_A^0} + U_{V_A^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.3)$$

$$N(B_i^0) = \frac{n_0}{P_A \sqrt{T}} K \exp\left(\frac{S_{B_i^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{B_i^0} + U_{B_i^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.4)$$

$$N(V_B^0) = \frac{n_0 P_B \sqrt{T}}{K} \exp\left(\frac{S_{V_B^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{V_B^0} + U_{V_B^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.5)$$

$$N(B_A^0) = \frac{n_0}{P_A^2 T} K^2 \exp\left(\frac{S_{B_A^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{B_A^0} + U_{B_A^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.6)$$

$$N(A_B^0) = \frac{n_0 P_A^2 T}{K^2} \exp\left(\frac{S_{A_B^0}^{vib}}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{A_B^0} + U_{A_B^0}^{vib}}{kT}\right), \quad (4.7)$$

де $N(X^0)$ – концентрація відповідного нейтрального дефекту;

$$K = kT^3 (2\pi m_{Cd} k/h^2)^{3/2};$$

m_{Cd} - маса атома кадмію;

$n_0 = 1,469 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ - концентрація атомів у вузлах ґратки;

E_x - енергія утворення дефекту;

U_x^{vib} - коливна енергія дефекту;

S_x^{vib} - коливна ентропія дефекту;

A - Cd, B - Te.

Розрахунок значень E , U^{vib} , S^{vib} у цих рівняннях зводиться до моделювання взаємодії дефектів з кристалічною ґраткою матеріалу методом

“*ab initio*”, тобто виходячи лише з квантово-механічних та термодинамічних параметрів атомів Cd та Te .

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

$$n = \frac{N_c}{\exp\left[\frac{(E_g - E_{F0})}{kT}\right] + 1}, \quad (4.8)$$

$$p = \frac{N_v}{\exp\left(\frac{E_{F0}}{kT}\right) + 1}, \quad (4.9)$$

$$N(X_{di}^{z+}) = \frac{N(X_{di}^0)}{g_d \exp\left[-\frac{(E_g - E_{di} - E_{F0})}{kT}\right] + 1}, \quad (4.10)$$

$$N(X_{ai}^{z-}) = \frac{N(X_{ai}^0)}{g_a \exp\left[\frac{(E_{ai} - E_{F0})}{kT}\right] + 1}, \quad (4.11)$$

$$n + N(V_{Cd}^-) + 2N(V_{Cd}^{2-}) + N(Te_i^-) + 2N(Te_i^{2-}) = p + N(Cd_i^+) + 2N(Cd_i^{2+}) + N(V_{Te}^+) + 2N(V_{Te}^{2+}) + N(Te_{Cd}^+) + 2N(Te_{Cd}^{2+}), \quad (4.12)$$

де E_{F0} - енергія Фермі у напівпровіднику;

z - ступінь іонізації дефектів;

g - їх фактор виродження;

E_a, E_d - енергії іонізації відповідно акцепторних та донорних центрів;

$N(X_d^{z+}), N(X_a^{z-})$ - концентрація донорів та акцепторів, відповідно.

Моделювання стану ТД з використанням підходу, що базується на використанні параметрів дефектоутворення знайдених «*ab initio*», зводиться до розрахунку концентрацій нейтральних дефектів згідно співвідношень (4.1) - (4.7) з використанням термодинамічних параметрів дефектоутворення наведених у літературі [278].

Подальшим етапом моделювання було розв'язання системи рівнянь (4.8)-(4.12) відносно енергії Фермі $E_{F0} = f(T, P_{Cd})$ з урахуванням положення ЛС ТД у 33 матеріалу.

Результати моделювання ансамблю власних ТД у плівках CdTe залежно від зміни температури конденсації та випарника наведені на рис. 4.1-4.2.

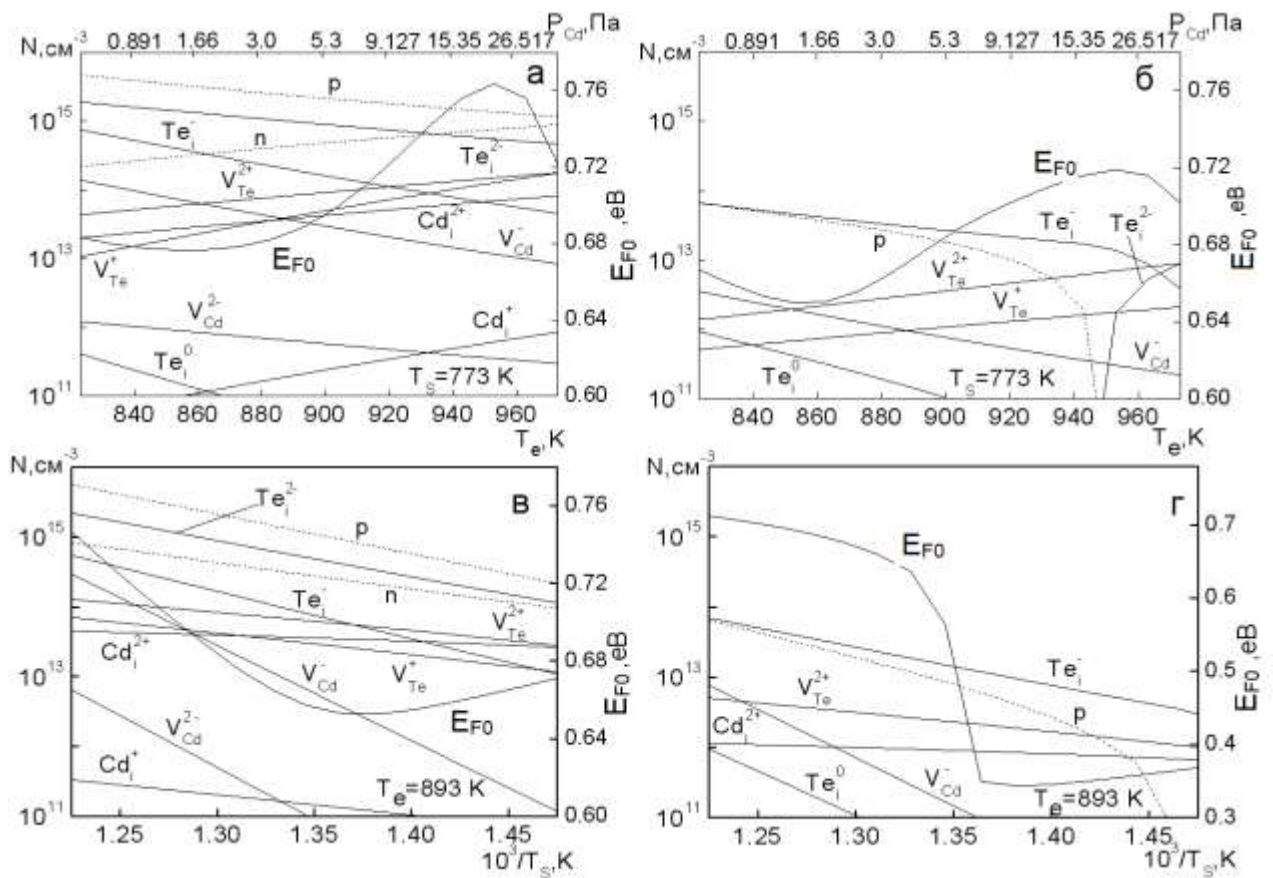


Рисунок 4.1 - Залежність концентрації ТД у плівках CdTe від T_e (P_{Cd}): повна рівновага (а), гартування (б) та T_s : повна рівновага (в), гартування (г). Розрахунки проведені згідно даних Фочука [289, 290] про глибини залягання ТД у ЗЗ матеріалу

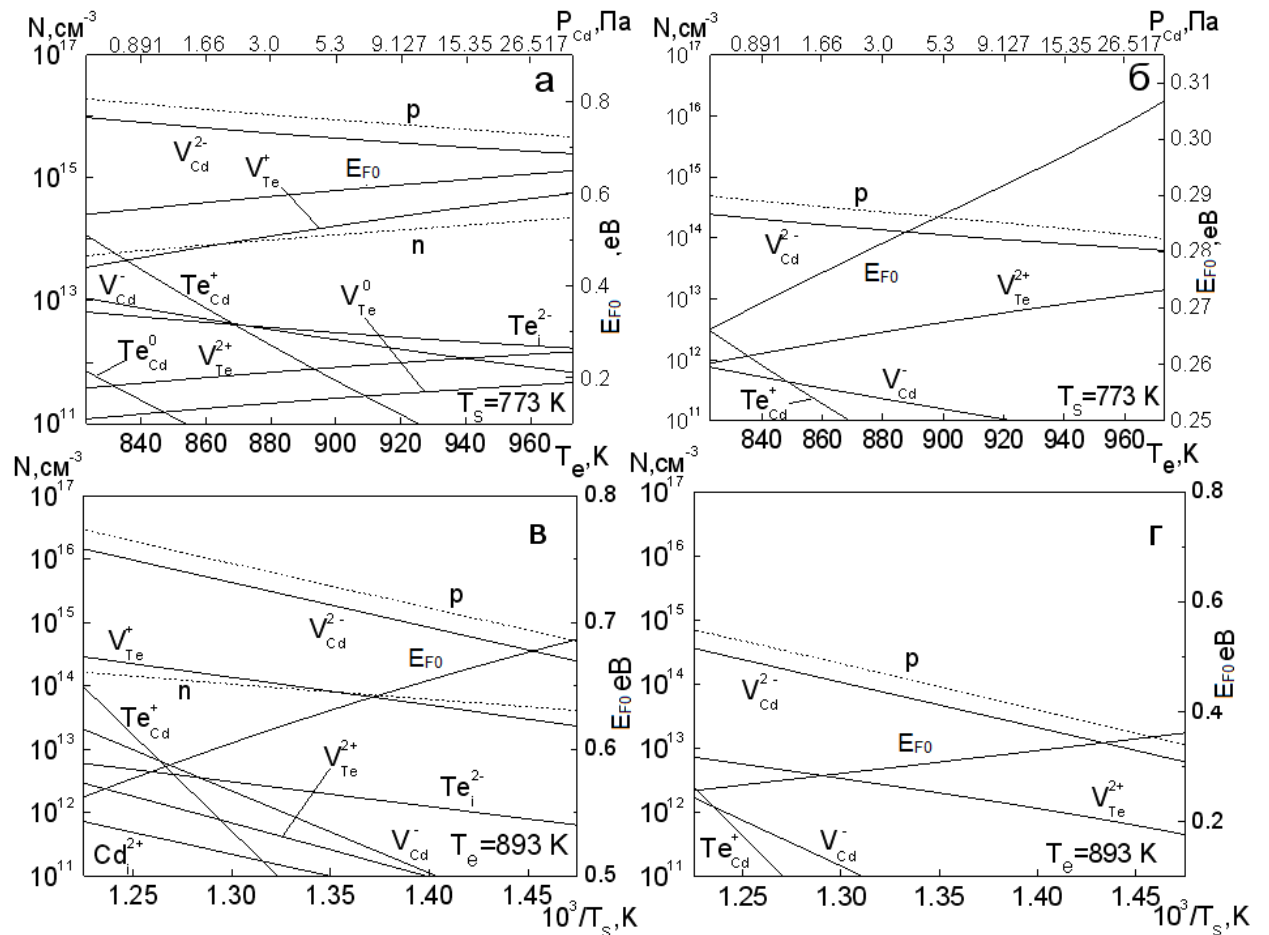


Рисунок 4.2 - Залежність концентрації ТД в плівках CdTe від температури випарника $T_e(P_{Cd})$: повна рівновага (а), гартування (б) та температури підкладки T_s : повна рівновага (в), гартування (г). Розрахунки проведені з використанням енергій іонізації власних дефектів отриманих Веєм [275, 276]

4.2 Нові підходи до розрахунку рівноваги ТД у халькогенідних матеріалах

Нами одержані рівняння, які дозволяють об'єднати два підходи до розрахунку ансамблю ТД у монокристалах та плівках халькогенідних структур: квазіхімічний та «з перших принципів». Це дозволить, у подальшому, провести більш точне моделювання рівноваги дефектів у

матеріалах та вибрати режими отримання плівок з оптимальним для використання у детекторних структурах характеристиками.

Квазіхімічна реакція, яка описує утворення дефектів у ідеальному кристалі телуриду кадмію шляхом випаровування атому кадмію описується наступним співвідношенням:



де $CdTe$ - бездефектний кристал;

CdV_{Cd}^0Te - кристал з дефектом;

Cd_R - атом цинку в газовій фазі.

Подальший розрахунок зводиться до запису рівняння балансу хімічних потенціалів системи до і після утворення дефекту:

$$\mu_{CdTe} - \mu_{CdV_{Cd}^0Te} - \mu_{Cd} = 0. \quad (4.14)$$

Для розрахунку балансу частинок в системі використаємо рівняння, що описують великий канонічний ансамбль частинок. Це відповідає фізичній системі, яка обмінюється енергією і частинками з навколишнім середовищем, але знаходиться з нею в тепловій рівновазі.

З використанням відповідних рівнянь отримаємо:

$$N_{CdTe} = \omega_i \exp\left(\frac{\mu_{CdTe}^t - E_i^t}{kT}\right), \quad (4.15)$$

$$N_{CdV_{Cd}^0Te} = \omega_j \exp\left(\frac{\mu_{CdV_{Cd}^0Te}^t - E_j^t}{kT}\right), \quad (4.16)$$

$$N_{Cd} = \omega_k \exp\left(\frac{\mu_{Cd}^t - E_k^t}{kT}\right), \quad (4.17)$$

де ω_i , ω_j , ω_k - число можливих станів в системі;

μ_{CdTe}^t , $\mu_{CdV_{Cd}^0Te}^t$, μ_{Cd}^t - хімічні потенціали бездефектного, дефектного матеріалу

та атома у газовій фазі;

E_i, E_j, E_k - енергії утворення відповідних станів.

$N_{CdTe}, N_{CdV_{Cd}^0Te}, N_{Cd}$ - концентрація комірок кристалічної ґратки матеріалу, які не містять дефектів, кількість комірок з вакансіями кадмію та кількість атомів кадмію в газовій фазі відповідно.

З рівнянь (4.15)- (4.17) можна знайти відповідні хімічні потенціали:

$$\mu_{CdTe}^t = kT \ln N_{CdTe} + \sum_i E_i - kT \ln \omega_{CdTe}, \quad (4.18)$$

$$\mu_{CdTe}^t = kT \ln N_{CdTe} - kT \sum_{i=1}^{i=CdTe} \Omega_i \exp\left(-\frac{E_i^t}{kT}\right), \quad (4.19)$$

$$\mu_{CdV_{Cd}^0Te}^t = kT \ln N_{CdV_{Cd}^0Te} - kT \ln \sum_{j=1}^{j=CdV_{Cd}^0Te} \Omega_j \exp\left(-\frac{E_j^t}{kT}\right), \quad (4.20)$$

$$\mu_{Cd}^t = kT \ln N_{Cd} - kT \ln \sum_k \omega_k \exp\left(-\frac{E_k^t}{kT}\right). \quad (4.21)$$

де $\Omega_i, \Omega_j, \omega_k$ - фактори виродження i, j, k станів відповідно;

E_i^t, E_j^t, E_k^t - повна енергія бездефектної комірки, комірки з дефектом та атому кадмію в газовій фазі.

Повну енергію реального кристалу можна записати так

$$E^t = E^{vibr} + E^{trans} + E^{rot} + E^{el}, \quad (4.22)$$

Відповідно для твердої та газової фази повна енергія частинок буде дорівнювати:

$$E_{solid}^t = E^{vibr} + E^{el}, \quad (4.23)$$

$$E_{gas}^t = E^{trans} + E^{el}, \quad (4.24)$$

Відповідні статистичні суми дорівнюють:

$$Z = Z^{vibr} Z^{trans} Z^{rot} Z^{el} = \sum_i \exp\left(-\frac{E_n^t}{kT}\right), \quad (4.25)$$

де E^{vibr} , E^{trans} , E^{rot} , E^{el} - енергія теплових коливань, поступальна, обертальна енергії та власна енергія атому.

Відповідно до (4.23)- (4.25) рівняння хімічних потенціалів можуть бути виражені наступним чином:

$$\mu_{CdV_0Te}^t = kT \ln N_{CdV_0Te} - kT \sum_{j=1}^{j=N_{CdV_0Te}} \Omega_j^{vibr} \exp\left(-\frac{E_j^{vibr}}{kT}\right) \Omega_j^{el} \exp\left(-\frac{E_j^{el}}{kT}\right), \quad (4.26)$$

$$\mu_{Cd}^t = kT \ln N_{Cd} - kT \ln \sum_k^{k=N_{Cd}} \omega_k^{trans} \exp\left(-\frac{E_k^{trans}}{kT}\right) \omega_k^{el} \exp\left(-\frac{E_k^{el}}{kT}\right). \quad (4.27)$$

В рівняннях (4.26) – (4.27) статистичні суми можна записати так

$$Z_{CdTe}^{vibr} = \sum_{i=1}^{i=N_{CdTe}} \Omega_i^{vibr} \exp\left(-\frac{E_i^{vibr}}{kT}\right), \quad (4.28)$$

$$\Omega_{CdV_0Te}^{el} \exp\left(-\frac{E_{CdV_0Te}^{el}}{kT}\right) = \sum_{j=1}^{j=N_{CdV_0Te}} \Omega_j^{el} \exp\left(-\frac{E_j^{el}}{kT}\right), \quad (4.29)$$

$$\omega_{Cd}^{el} \exp\left(-\frac{E_{Cd}^{el}}{kT}\right) = \sum_k^{k=N_{Cd}} \omega_k^{el} \exp\left(-\frac{E_k^{el}}{kT}\right). \quad (4.30)$$

У відповідності до цього можна отримати наступні співвідношення:

$$\mu_{CdTe}^t = kT \ln N_{CdTe} - kT \ln Z_{CdTe}^{vibr} - kT \ln \Omega_{CdTe}^{el} + E_{CdTe}^{el}, \quad (4.31)$$

$$\mu_{CdV_0Te}^t = kT \ln N_{CdV_0Te} - kT \ln Z_{CdV_0Te}^{vibr} - kT \ln \Omega_{CdV_0Te}^{el} + E_{CdV_0Te}^{el}, \quad (4.32)$$

$$\mu_{Cd}^t = kT \ln N_{Cd} - kT \ln \sum_k^{k=N_{Cd}} \omega_k^{trans} \exp\left(-\frac{E_k^{trans}}{k_b T}\right) \omega_{Cd}^{el} \exp\left(-\frac{E_{Cd}^{el}}{k_b T}\right). \quad (4.33)$$

Хімічний потенціал атома кадмію в газовій фазі складається з енергії поступального руху, яку можна записати наступним чином:

$$\mu_{Cd}^{trans} = \mu_{Cd} = kT \ln N_{Cd} - kT \ln \sum_k^{k=N_{Cd}} \omega_k^{trans} \exp\left(-\frac{E_k^{trans}}{kT}\right). \quad (4.34)$$

Відповідно до даного рівняння, співвідношення (4.31) можна записати так:

$$\mu_{Cd}^i = \mu_{Cd} - kT \ln \omega_{Cd}^{el} + E_{Cd}^{el}. \quad (4.35)$$

Підставляючи рівняння (4.31), (4.33) та (4.34) в рівняння балансу хімічних потенціалів (4.35) отримаємо:

$$kT \ln N_{CdTe} - kT \ln Z_{CdTe}^{vibr} - kT \ln \Omega_{CdTe}^{el} + E_{CdTe}^{el} - kT \ln N_{CdV_0Te} + kT \ln Z_{CdV_0Te}^{vibr} + kT \ln \Omega_{CdV_0Te}^{el} - E_{CdV_0Te}^{el} - \mu_{Cd} + kT \ln \omega_{Cd}^{el} - E_{Cd}^{el} = 0, \quad (4.36)$$

$$kT \ln \frac{N_{CdTe}}{N_{CdV_0Te}} - kT \ln Z_{CdTe}^{vibr} - kT \ln \Omega_{CdTe}^{el} + E_{CdTe}^{el} + kT \ln Z_{CdV_0Te}^{vibr} + kT \ln \Omega_{CdV_0Te}^{el} - E_{CdV_0Te}^{el} - \mu_{Cd} + kT \ln \omega_{Cd}^{el} - E_{Cd}^{el} = 0. \quad (4.37)$$

Беручи до уваги те, що вібраційна складова енергії дорівнює

$$F^{vibr} = -kT \ln Z^{vibr}, \quad (4.38)$$

рівняння (4.37) набуває наступного вигляду:

$$kT \ln \frac{N_{CdTe}}{N_{CdV_0Te}} + F_{CdTe}^{vibr} - kT \ln \Omega_{CdTe}^{el} + E_{CdTe}^{el} - F_{CdV_0Te}^{vibr} + kT \ln \Omega_{CdV_0Te}^{el} - E_{CdV_0Te}^{el} - \mu_{Cd} + kT \ln \omega_{Cd}^{el} - E_{Cd}^{el} = 0, \quad (4.39)$$

$$kT \ln \frac{N_{CdV_0Te}}{N_{CdTe}} = F_{CdTe}^{vibr} - kT \ln \Omega_{CdTe}^{el} + E_{CdTe}^{el} - F_{CdV_0Te}^{vibr} + kT \ln \Omega_{CdV_0Te}^{el} - E_{CdV_0Te}^{el} - \mu_{Cd} + kT \ln \omega_{Cd}^{el} - E_{Cd}^{el}, \quad (4.40)$$

$$kT \ln \frac{N_{CdV_0Te}}{N_{CdTe}} = F_{CdTe}^{vibr} - kT \ln \Omega_{CdTe}^{el} + E_{CdTe}^{el} - F_{CdV_0Te}^{vibr} + kT \ln \Omega_{CdV_0Te}^{el} - E_{CdV_0Te}^{el} - \mu_{Cd} + kT \ln \omega_{Cd}^{el} - E_{Cd}^{el}. \quad (4.41)$$

Фактор виродження станів дефекту записується за допомогою наступного співвідношення:

$$\left(\frac{\Omega_{CdV_0Te}^{el} \cdot \omega_{Cd}^{el}}{\Omega_{CdTe}^{el}} \right) = g, \quad (4.42)$$

$$\frac{N_{CdV_0Te}}{N_{CdTe}} = g \exp\left(-\frac{F_{CdV_0Te}^{vibr} - F_{CdTe}^{vibr}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{CdV_0Te}^{el} - E_{CdTe}^{el} + \mu_{Cd} + E_{Cd}^{el}}{kT}\right), \quad (4.43)$$

Враховуючи, що

$$\frac{N_{CdV_0Te}}{N_{CdTe}} = \frac{[V_{Cd}^0]}{Cd_{Cd}},$$

де Cd_{Cd} - концентрація атомів Cd в вузлах кристалічної ґратки;

N_a - число Авогадро,

отримаємо

$$V_{Cd}^0 = gCd_{Cd} \exp\left(-\frac{F_{CdV_0Te}^{vibr} - F_{CdTe}^{vibr}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{CdV_0Te}^{el} - E_{CdTe}^{el} + \mu_{Cd} + E_{Cd}^{el}}{kT}\right), \quad (4.44)$$

Зміну енергії теплових коливань ідеальної та дефектної комірки та власні енергії дефектів можна записати наступним чином

$$\Delta F_{V_{Cd}}^{vibr} = F_{CdV_0Te}^{vibr} - F_{CdTe}^{vibr}, \quad (4.45)$$

$$\Delta E_{V_{Cd}}^{el} = E_{CdV_0Te}^{el} - E_{CdTe}^{el} + E_{Cd}^{el}, \quad (4.46)$$

$$V_{Cd}^0 = gCd_{Cd} \exp\left(-\frac{\Delta F_{V_{Cd}}^{vibr}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{V_{Cd}}^{el} + \mu_{Cd}}{kT}\right). \quad (4.47)$$

За відомими концентраціями нейтральних ТД легко провести розрахунок концентрації заряджених дефектів.

$$[N_a^{z-}] = [N_a^0] \cdot \frac{g_{X_a^{z-}}}{g_{X_a^0}} \cdot \exp\left(\frac{E_f - \Delta E_a^1 - \dots - \Delta E_a^z}{kT}\right), \quad (4.48)$$

$$[N_d^{z+}] = [N_d^0] \cdot \frac{g_{X_d^{z+}}}{g_{X_d^0}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_d^1 - \dots - \Delta E_d^z - E_f}{kT}\right), \quad (4.49)$$

де $[N^0]$ - концентрація нейтральних дефектів;

$[N_a^{z-}], [N_d^{z+}]$ - концентрація донорів та акцепторів, відповідно;

g - фактор виродження;

$\Delta E_a, \Delta E_d$ - енергії іонізації акцепторних та донорних центрів у ЗЗ матеріалу, які обумовлені утворенням дефекту.

Таким чином, нами отримані рівняння (4.47)-(4.49), які дозволяють за величинами, що розраховуються з «перший принципів» провести моделювання рівноваги ТД в будь-якій бінарній сполуці з групи A_2B_6 .

5 ОПТИМІЗАЦІЯ ОПТИЧНИХ ТА РЕКОМБІНАЦІЙНИХ ВТРАТ У ФЕП НА ОСНОВІ ПОГЛИНАЛЬНИХ ШАРІВ CdTe

5.1. Оптичні втрати враховуючи відбивання та поглинання сонячної енергії у ФЕП на основі шарів CdTe

Спектральна залежність густини потужності сонячного випромінювання (Φ) в умовах освітлення AM 1.5G, необхідна для подальших розрахунків, представлена на рис. 5.1 а. Дані для побудови були взяті зі стандарту ISO 9845-1:1992 [291]. На рис. 5.1 б наведено спектральну залежність коефіцієнту поглинання (α) сполуки CdTe, яка була розрахована за формулою (2.25) та взята із літературного джерела [292].

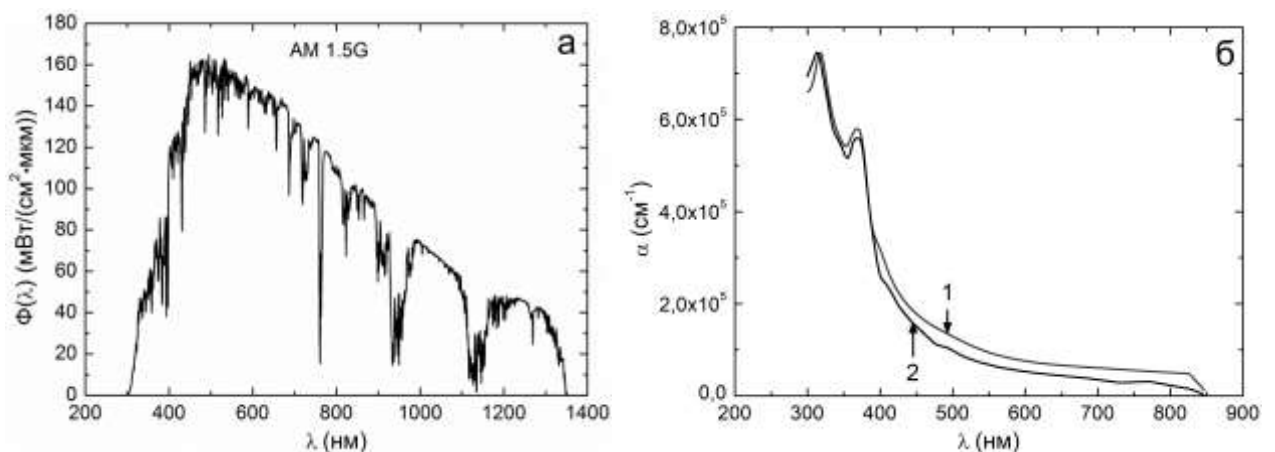


Рисунок 5.1 – Спектральна залежність густини потужності сонячного випромінювання (Φ) в умовах освітлення AM 1.5G (а) та коефіцієнту поглинання CdTe (α), розрахована в даній роботі за співвідношенням (2.25) (1) та взята із довідника [292] (2) (б)

На рис. 5.2 наведена розрахована залежність поглинальної здатності (A_ϕ) сонячного випромінювання від товщини (d) шару CdTe. Встановлено, що близько 98 % сонячного випромінювання поглинається в шарах при товщині 1 мкм, при $d = 2$ мкм ця величина сягає майже ~ 100 %.

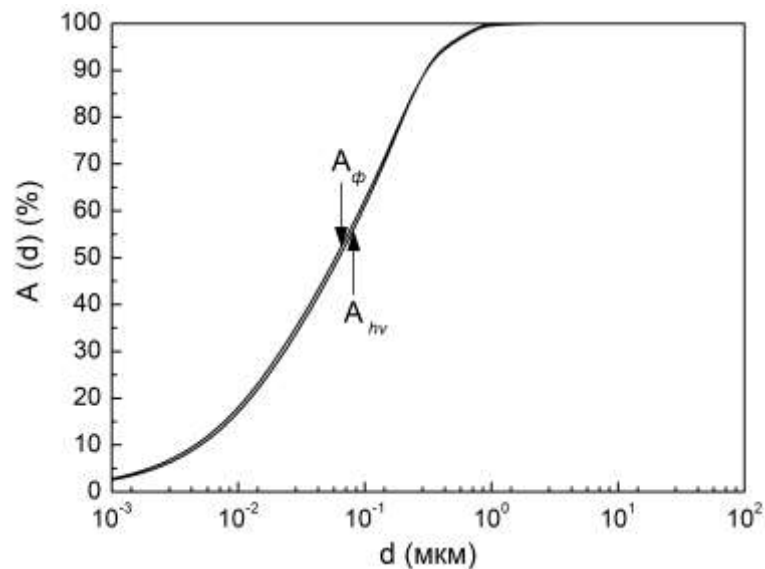


Рисунок 5.2 – Поглинальна здатність потужності (A_{ϕ}) та потоку фотонів (A_{hv}) сонячного випромінювання в залежності від товщини (d) шару CdTe

Розрахункові дані поглинальної здатності потоку фотонів (A_{hv}) наведені на рис. 5.2. Як видно з рисунку, при малих товщинах шару CdTe A_{hv} є дещо меншою за A_{ϕ} сонячного випромінювання. Показано, що при товщині шару $d = 1$ мкм відбувається поглинання ~ 98 % фотонів, зі збільшенням d до 2 мкм це значення A_{hv} досягає майже 100 %.

Слід відзначити, що максимальні експериментальні значення ефективності мали СЕ з поглинальним шаром CdTe товщиною $d = (1-2)$ мкм [293]. Це добре корелює з проведеними розрахунками, оскільки при подальшому збільшенні товщини шару збільшується послідовний опір ФЕП, в той час як поглинання світла залишається сталим.

Досягти зменшення товщини поглинального шару у двічі та подальшого збільшення поглинальної здатності потоку фотонів (A_{hv}) сонячного випромінювання в шарах ФЕП можна за рахунок нанесення тильного контакту з відбивного матеріалу. Крім того, A_{ϕ} та A_{hv} можуть бути збільшені за рахунок текстурування поверхні функціональних шарів СЕ або шляхом нанесення антивідбивного покриття на фронтальну поверхню.

За теоретичними оцінками ефективність плівкових СЕ з поглинальним шаром CdTe складає (28-30) % [293, 294]. Однак реальна ефективність ФЕП на

основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ зі структурою «superstrate» в наш час становить 22,1 % [293], а ефективність сонячних модулів з площею більшою ніж 1 cm^2 – 18,6 % [293]. Різниця між теоретичними передбаченнями та реальними значеннями ефективності приладів пояснюється оптичними, електричними та рекомбінаційні втратами при перетворенні сонячної енергії в електричну.

Спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для кожного шару, що входить до складу СЕ $\text{ITO}(\text{ZnO})/\text{CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})/\text{CdTe}$, які необхідні для розрахунків оптичних втрат світла представлені на рис. 5.3. Значення коефіцієнту ослаблення для скла було прийнято рівним нулю ($k = 0$), у зв'язку з тим, що у ФЕП, зазвичай, використовується спеціальне скло, яке має дуже малий коефіцієнт поглинання. Розраховані спектральні залежності коефіцієнту відбиття від шарів СЕ на основі CdTe при їх безпосередньому контакті з повітрям представлені на рис. 5.4 а. Як видно з рисунку, найбільший коефіцієнт відбиття спостерігається на границі повітря/CdTe, найменший на границі повітря/скло. На рис. 5.4 б наведені розрахункові спектральні залежності коефіцієнту відбиття від межі двох контактуючих матеріалів. Звертають на себе увагу отримані низькі значення цих коефіцієнтів, які знаходяться в інтервалі (0,002-0,085). Результати розрахунків для відбиття на межі поділу тих самих матеріалів з повітрям дають значно вищі значення $R = (0,034-0,380)$. Найменші значення R має межа поділу ZnO/ZnS (0,002-0,036) (рис. 5.4 б).

Результати розрахунків залежності коефіцієнтів пропускання та відбиття світла від довжини хвилі у СЕ на основі ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ та $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ представлені на рис. 5.5. Як видно з рисунку, у короткохвильовій області спектру при довжині хвилі $\lambda = (300-450) \text{ nm}$ коефіцієнт пропускання СЕ з шарами ZnO та ZnS є більшим на (0,6-5,7) % за відповідні значення для ФЕП в якому використовуються шари ITO та CdS.

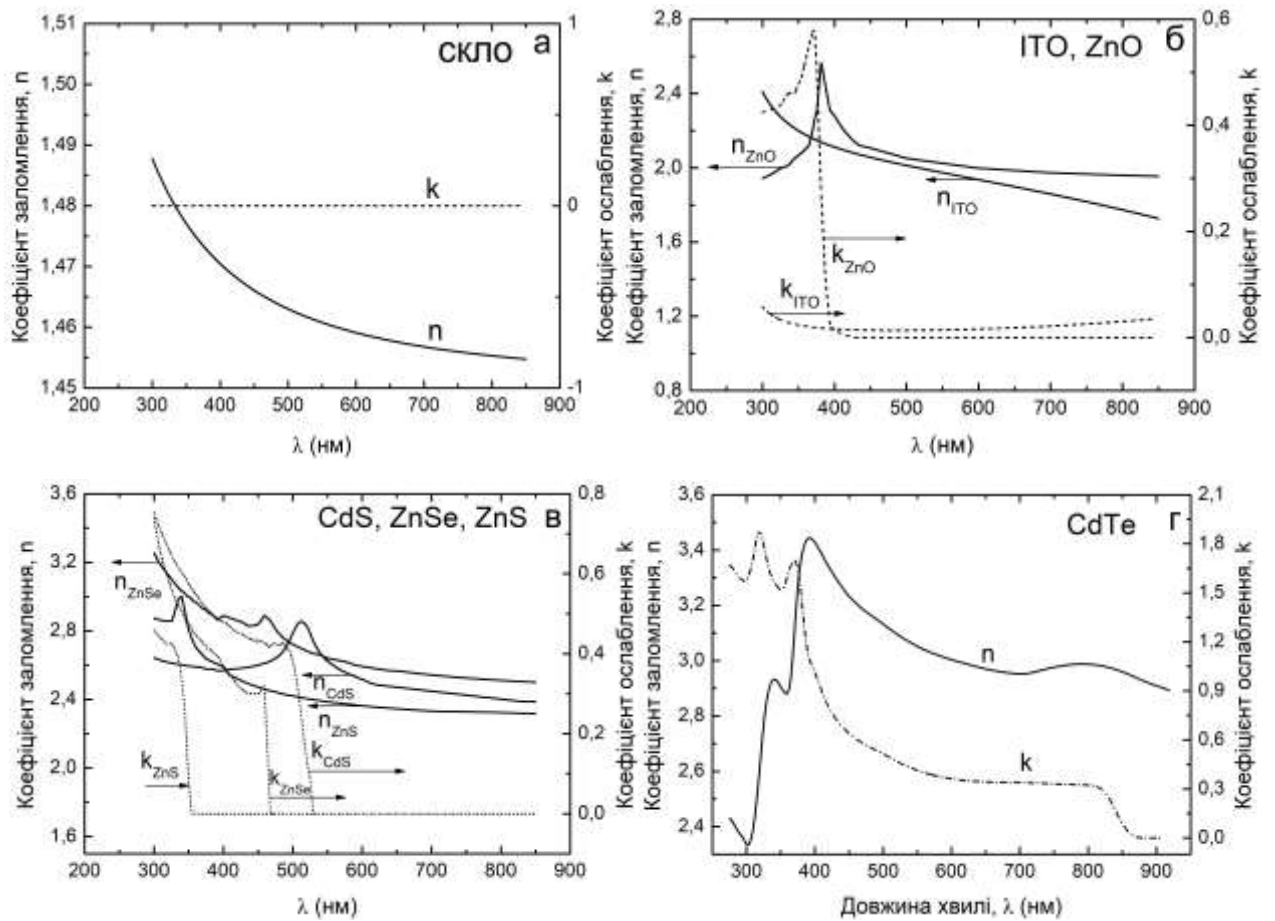


Рисунок 5.3 – Спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для скла (а), ITO (ZnO) (б), CdS (ZnSe, ZnS) (в), CdTe (г)

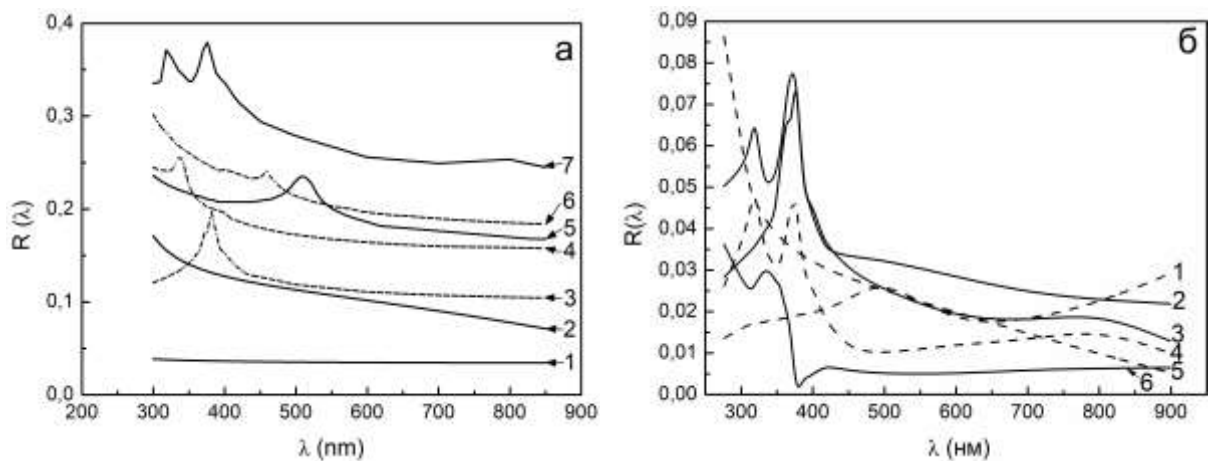


Рисунок 5.4 – Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття (R) для меж: повітря/скло (1), повітря/ITO (2), повітря/ZnO (3), повітря/ZnS (4), повітря/CdS (5), повітря/ZnSe (6), повітря/CdTe (7) (а) та скло/ITO (5), скло/ZnO (2), ITO/CdS (1), ZnO/ZnS (6), CdS/CdTe (4), ZnS/CdTe (3) (б)

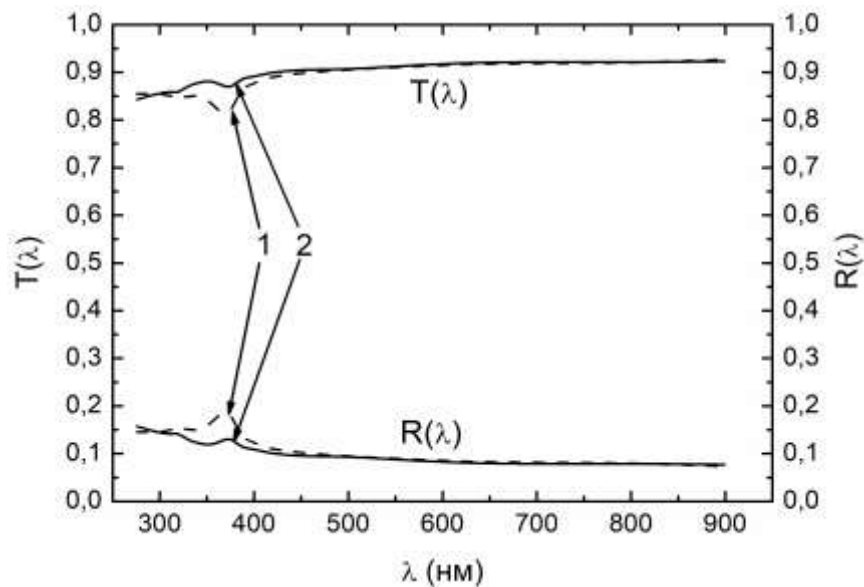


Рисунок 5.5 – Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання і відбиття СЕ зі структурами ITO/CdS/CdTe (1) і ZnO/ZnS/CdTe (2) при врахуванні відбиття світла від міжфазних границь

Залежності коефіцієнту пропускання від довжини хвилі випромінювання для СЕ з шарами ITO, CdS та ZnO, ZnS з урахуванням поглинання у допоміжних шарах при різних значеннях їх товщини представлені на рис. 5.6. Як і очікувалося, використання більш широкозонного матеріалу як вікна ФЕП приводить до зростання коефіцієнту пропускання багатошарової структури перш за все у короткохвильовій області спектру.

Аналіз результатів наведених на рис. 5.6 свідчить, що при досліджених товщинах найбільш привабливою конструкцією СЕ є прилад з конструкцією ZnO/ZnS/CdTe. Найгіршою з точки зору оптичних втрат у допоміжних шарах СЕ з всіх розглянутих випадків є традиційна конструкція ФЕП ITO/CdS/CdTe. В основному це пов'язано з гіршими характеристиками віконного шару CdS у короткохвильовій області. СЕ, які містять як віконний шар ZnSe, мають характеристики проміжні між цими конструкціями. Однак, слід відмітити, що значення T у найкращих та найгірших конструкціях СЕ відрізняються лише на (5-15) %, тому оптимізувати шари конструкцій СЕ потрібно за іншими видами втрат, наприклад рекомбінаційних, які значно можуть впливати на фотоелектричні характеристики приладів.

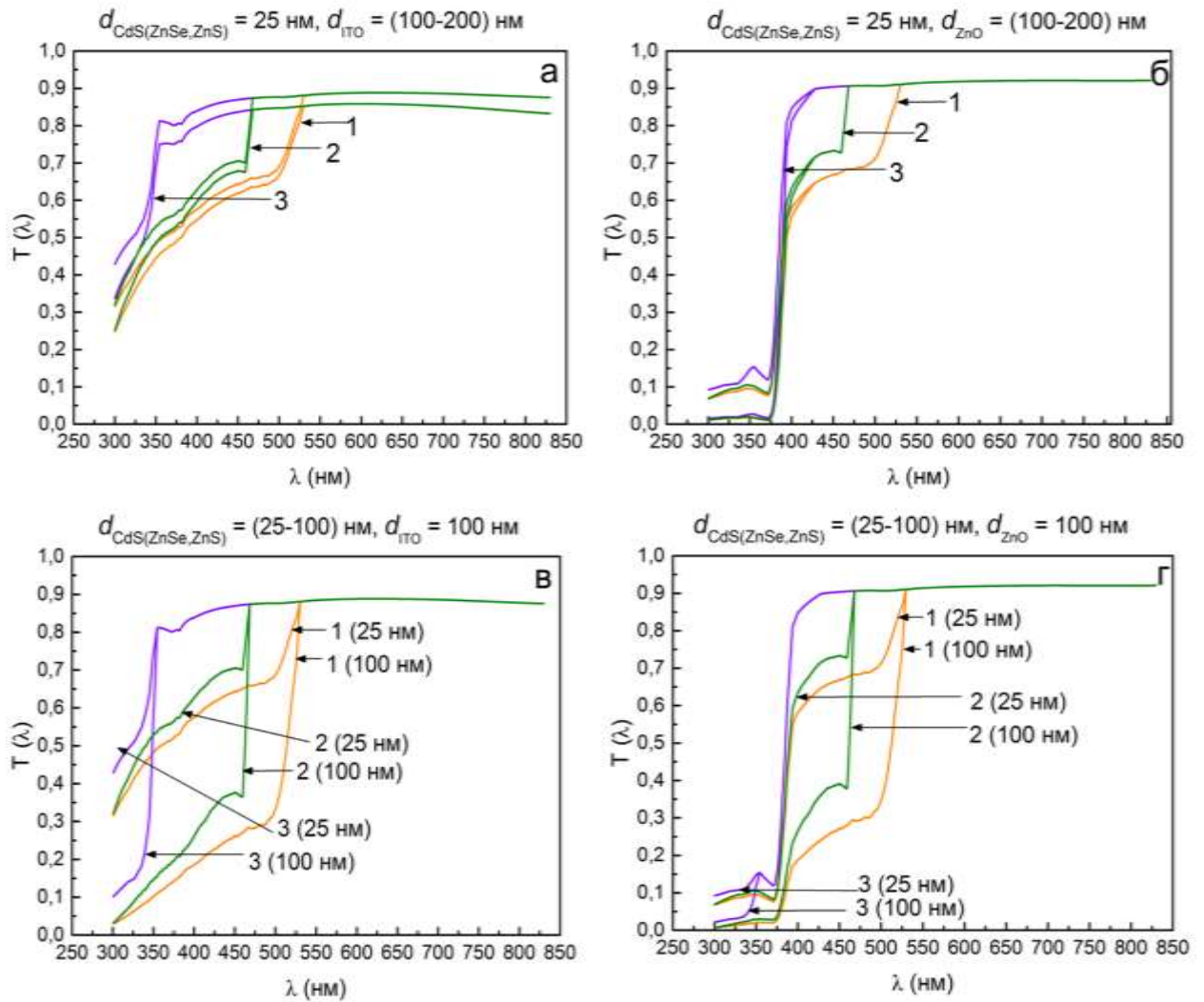


Рисунок 5.6 – Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання SE з конструкцією скло/ITO/CdS/CdTe (1), скло/ITO/ZnSe/CdTe (2), скло/ITO/ZnS/CdTe (3) (а, в); скло/ZnO/CdS/ CdTe (1), скло/ZnO/ZnSe/ CdTe (2), скло/ZnO/ZnS/CdTe (3) (в, г) та різною товщиною струмознімального і віконного шарів.

5.2 Побудова зонної діаграми ГП n -ZnS/ p -CdTe та p -ZnTe/ n -CdTe

Механізм струмоперенесення через ГП n -ZnS/ p -CdTe та p -ZnTe/ n -CdTe можна уточнити, побудувавши їх енергетичні діаграми. Основні сталі двокомпонентних сполук, необхідні для подальших розрахунків цих діаграм наведені у таблиці 5.1. Побудова діаграм проводилася для ГП отриманих при

низьких температурах підкладки коли існуванням твердих розчинів на гетерограниці можна знехтувати. Вважалось також, що рівень Фермі у матеріалах співпадає з рівнем залягання ЛС домінуючих власних ТД: Te_i^- у p -CdTe ($E_v + 0,15$ eВ), Cd_i^{2+} (або Te_{Cd}^+) у n -CdTe ($E_c - 0,60$ eВ), V_{Zn}^{2-} (або Cu_{Zn}^+) у p -ZnTe ($E_v + 0,15$ eВ) та Zn_i^{2+} у ZnS ($E_c - 0,22$ eВ).

Таблиця 5.1 - Деякі фізичні характеристики ZnS, CdTe та ZnTe [103, 295-299]

Параметр	ZnS	$p(n)$ CdTe	ZnTe
Ширина ЗЗ E_g , eВ	3,68	1,46	2,26
Спорідненість з електроном χ , eВ	3,9	4,28	3,56
Положення рівня Фермі E_F , eВ	0,22	0,15 (0,60)	0,15
Робота виходу електрона ϕ , eВ	4,12	5,59 (4,88)	5,67
Діелектрична стала ϵ_0	8,3	10,6	9,7
Концентрація донорів N_{DZnS} , M^{-3}	$5,74 \times 10^{22}$	-	
Концентрація акцепторів N_{ACdTe} , M^{-3}	-	$1,28 \times 10^{21}$	

При побудові першої діаграми будемо вважати, що межа поділу матеріалів є близькою до ідеальної, на ній відсутні приповерхневі стани, а механізм струмоперенесення через ГП описуються моделлю Андерсона [300, 301]. Розриви зон провідності ΔE_c та валентної ΔE_v матеріалів ГП n -ZnS/ p -CdTe та p -ZnS/ n -CdTe, сумарний контактний потенціал на гетерограниці, обумовлений різницею робіт виходу матеріалів можна визначити використавши вирази наведені у [302].

Відношення контактних потенціалів V_{CdTe} та V_{ZnS} у матеріалах були знайдені нами за значеннями концентрації донорів і акцепторів у відповідних напівпровідниках [302], які в свою чергу визначені за положенням рівня Фермі у напівпровідниках з використанням статистики Больцмана [95, 303].

Розрахункові значення величин ΔE_c , ΔE_v , V_D , V_{CdTe} та $V_{ZnS(ZnTe)}$ для ГП наведено у таблиці 5.2. З використанням цих значень побудовані зонні діаграми ідеальних ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ та $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ (рис. 5.7 а,б).

Таблиця 5.2 - Деякі розраховані характеристики ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ та $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$

Параметр	$n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$	$p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$
ΔE_c , eВ	0,38	0,72
ΔE_v , eВ	1,84	0,08
V_D , eВ	1,47	0,79
V_{CdTe} , eВ	0,03	0,78
V_{ZnS} , eВ	1,44	-
V_{ZnTe} , eВ	-	0,01

Слід зазначити, що побудована нами зонна діаграма ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ з межею поділу матеріалів близькою до ідеальною виявилася дуже подібною до запропонованою дещо пізніше авторами роботи [304]. Деякі відмінності цих діаграм обумовлені тим що у [304] використані дещо інші значення фізичних характеристик матеріалів.

Інший граничний випадок реалізується, коли межа поділу двох матеріалів містить велику кількість приповерхневих станів. У цьому випадку рівень Фермі фіксується на міжфазній границі у визначеному місці (як правило посередині) ЗЗ матеріалу незалежно від його положення в об'ємі.

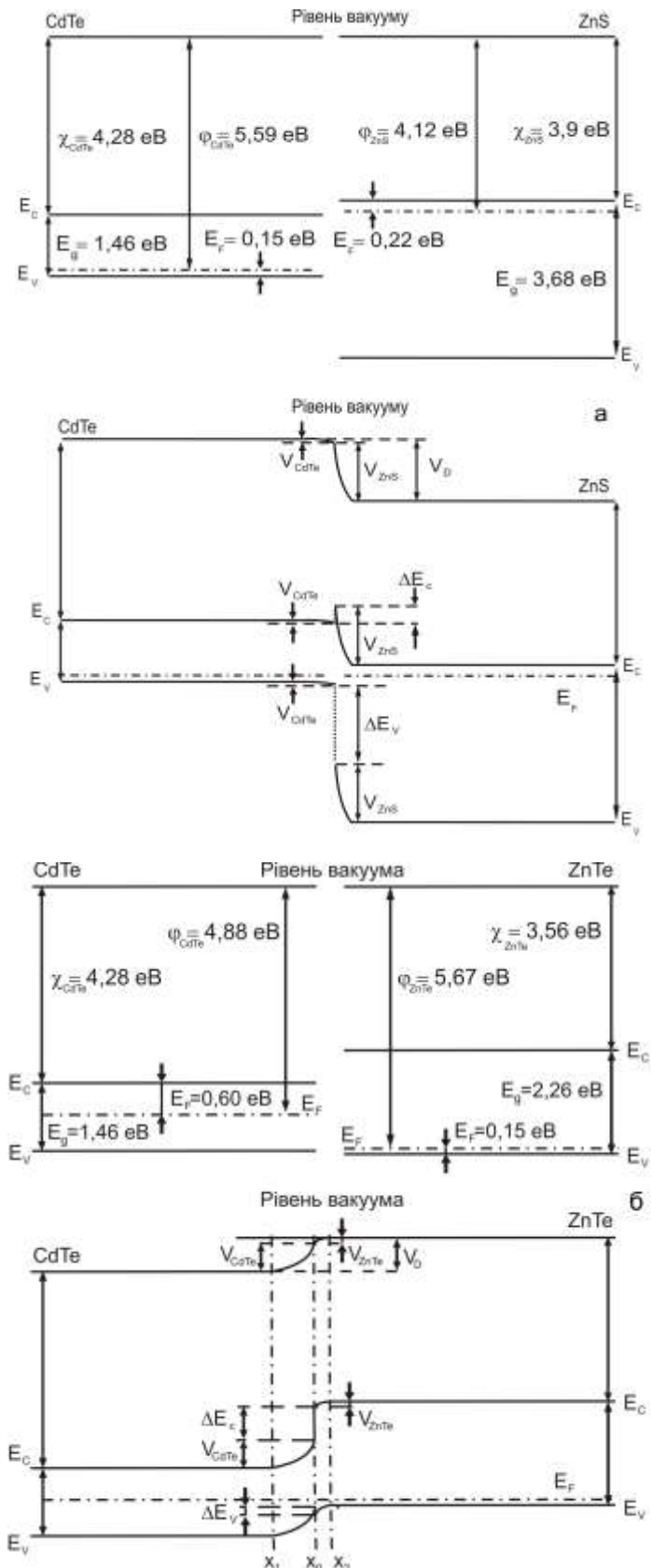


Рисунок 5.7 – Енергетична зонна модель ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ (а) та $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ (б) з межею поділу матеріалів близькою до ідеальної

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 [302, 305].

Різниця між об'ємною і поверхневою роботами виходу кожного напівпровідника створює бар'єр Шоткі з напругами V_{CdTe} та $V_{ZnS(ZnTe)}$. Оскільки диполь компенсує різницю робіт виходу, то відсутнім є обмін електронами між кристалічними поверхнями кожного з контактуючих матеріалів, і не відбувається вирівнювання енергій електронів на контакті, як це має місце у ідеальній гетеросистемі. Відповідна зонна діаграма ГП $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ та $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ з високою дефектністю межі поділу матеріалів наведена на рис. 5.8 а, б.

Наведені енергетичні моделі ГП є граничними випадками, справедливими тоді, коли приповерхневі стани на міжфазній границі або повністю відсутні, або мають дуже високу концентрацію. Реально реалізується проміжний випадок, оскільки стан границі поділу 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 рентгендифрактометрично.

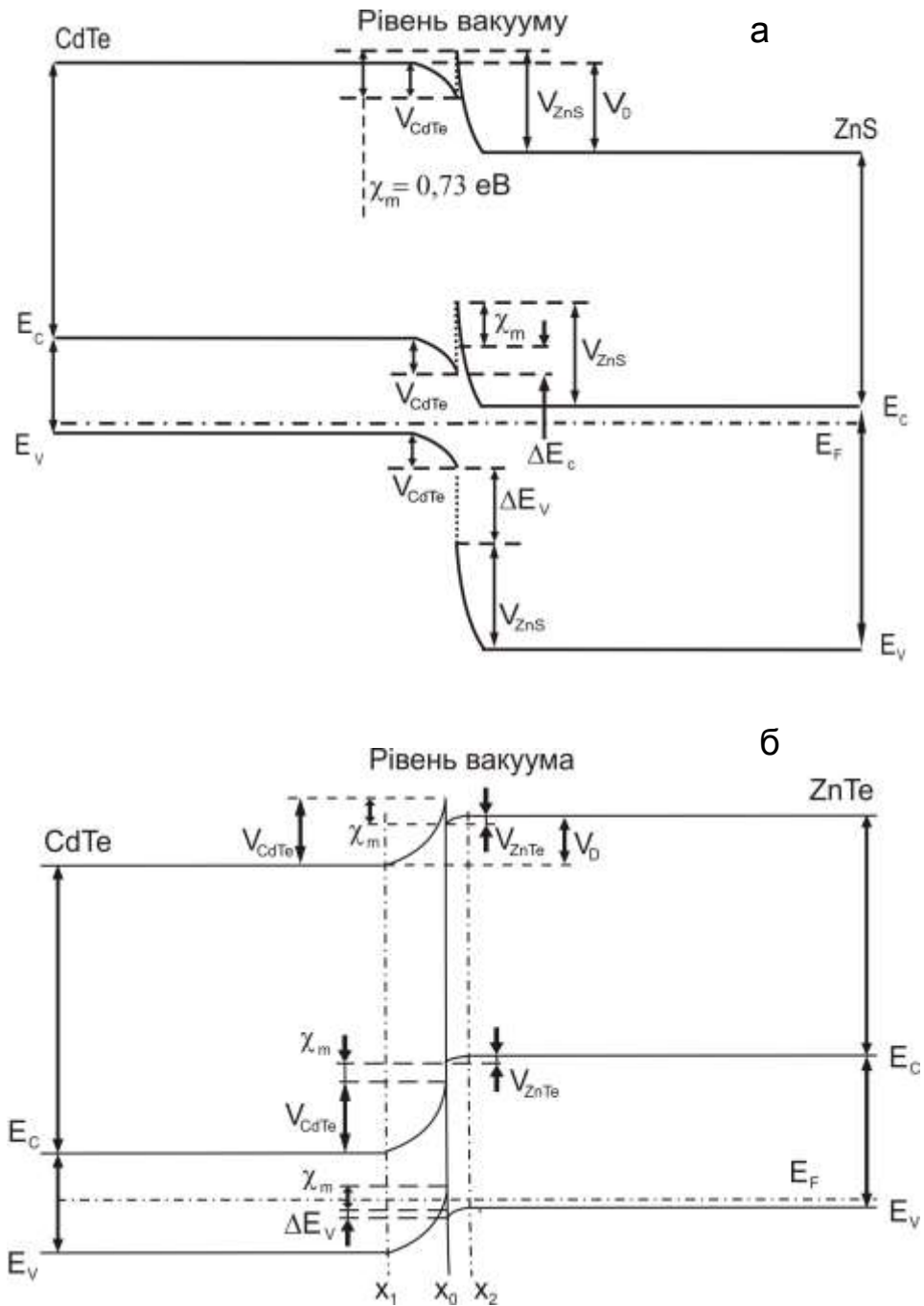


Рисунок 5.8 – Енергетична зонна модель ГП n -ZnS/ p -CdTe (а) та ZnTe-CdTe (б) з урахуванням приповерхневих станів на межі поділу матеріалів

5.3 Визначення рекомбінаційних втрат в ФЕП із поглинальним шаром CdTe

5.3.1 Ширина області просторового заряду та квантовий вихід ФЕП

На рис. 5.9 представлені графіки спектральної залежності внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ з різною концентрацією некомпенсованих акцепторів (N_a) та донорів (N_d) у віконних та поглинальних шарах. Розрахунки проведені для ФЕП з товщиною шару поглинача 1 мкм ($A_{hv} = \sim 98\%$) та вікна 25 нм (мінімальна технологічно досяжна товщина віконного шару [306]).

Встановлено, що при збільшенні концентрації донорів у матеріалі вікна (рис. 5.9) при сталих значеннях N_a у поглинаючому матеріалі, для ФЕП на основі ГП n -CdS(ZnSe, ZnS)/ p -CdTe, спостерігаються збільшення квантової ефективності у області fotocутливості CdTe. Однак, таке збільшення слабо впливає на внутрішній квантовий вихід у області fotocутливості віконного матеріалу у СЕ. Це цілком зрозуміло, оскільки в наслідок великої ширини ЗЗ ZnS, ZnSe в цих матеріалах майже відсутнє поглинання енергії сонячного спектра. Для розглянутих ГП збільшення концентрації донорів однак приводить до збільшення квантового виходу в середньо та довгохвильовому інтервалі довжин хвиль, що пояснюється розширенням ОПЗ в поглинаючому шарі, та, як наслідок, зменшенням впливу дифузійної складової на загальний фотострум (J_{ph}).

Розрахунки показують, що найбільші значення квантовий вихід приймає при концентрації некомпенсованих акцепторів (10^{16} - 10^{18}) см^{-3} , тобто, при ширині області просторового заряду $w = (0,11-1,08)$ мкм. Останнє значення близьке до товщини області 98 % поглинання світла в CdTe. Таким чином, присутність тягучого електричного поля в області основного поглинання випромінювання приводить до суттєвого збільшення квантового виходу СЕ. Аналіз показує, що легування поглинального матеріалу до значень ($N_a -$

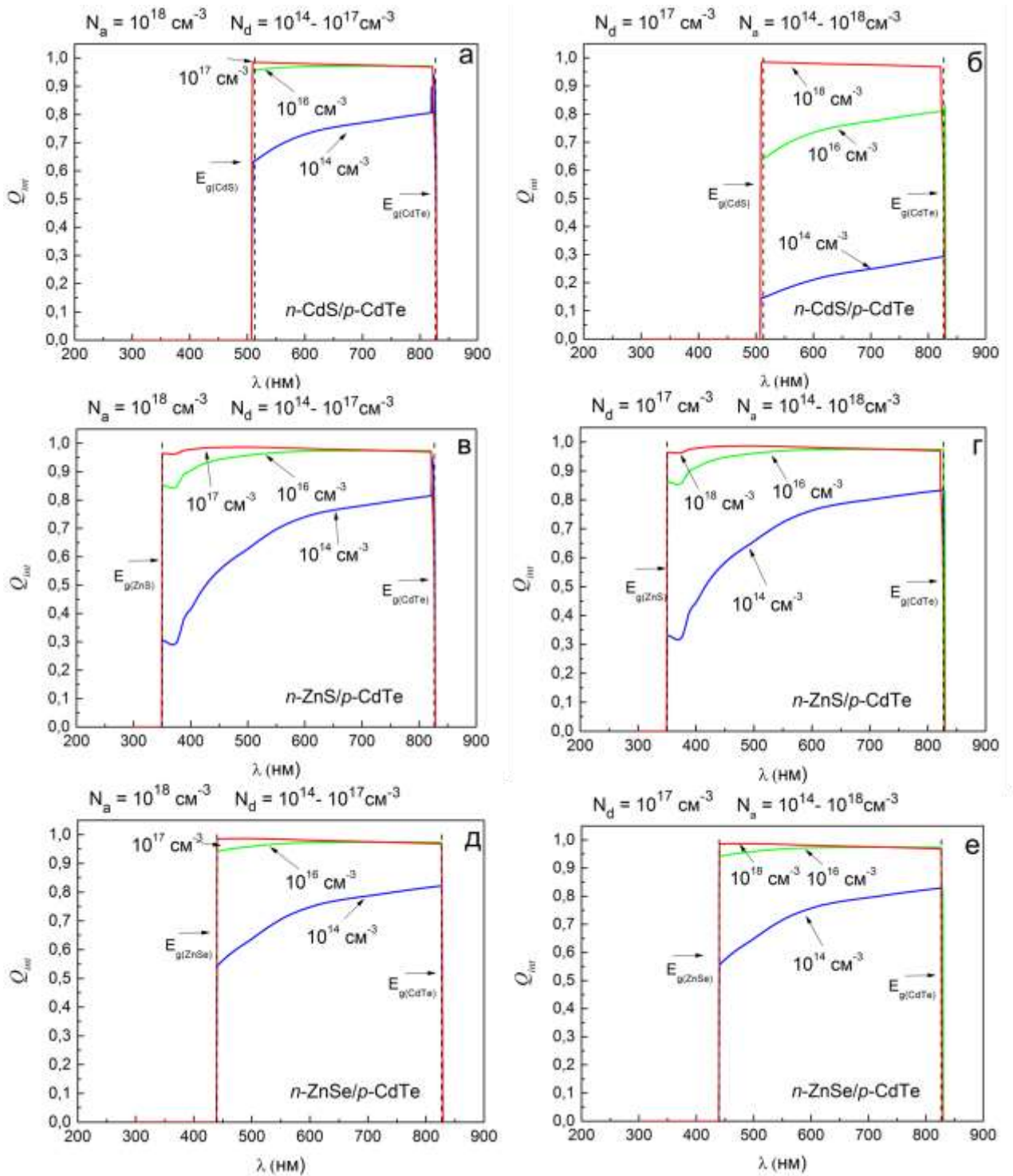


Рисунок 5.9 – Спектральна залежність внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ з ГП n -CdS/ p -CdTe (а, б), n -ZnS/ p -CdTe (в, г) та n -ZnSe/ p -CdTe (д, е) при різних значеннях концентрації $N_a = (10^{14} - 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$ та $N_d = (10^{14} - 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$

$N_d)_{\text{полг}} = (10^{16} - 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$ є оптимальним для отримання максимальної ефективності ФЕП на основі розглянутих ГП.

З графіків представлених на рис. 5.9 також випливає, що поверхнева рекомбінація має більший вплив на значення квантового виходу при меншій концентрації некомпенсованих акцепторів (ширшій області просторового заряду). Важливим для аналізу ефективності ФЕП є врахування оптичних втрат, які були розглянуті та розраховані попередньо. З їх урахуванням, нами було побудовано спектральні залежності зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) для розглянутих СЕ.

Розрахунки проведені при наступних значеннях фізичних величин: $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $d_{\text{ITO}(\text{ZnO})} = 100 \text{ нм}$, $d_{\text{CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})} = 25 \text{ нм}$, $d_{\text{CdTe}} = 1 \text{ мкм}$. Значення концентрацій некомпенсованих акцепторів та донорів відповідають розмірам ОПЗ, які близькі до значень товщини приладів. При цьому, товщини всіх функціональних шарів бралися наближеними до значень, які використовуються у реальних СЕ [306, 312].

Аналіз отриманих залежностей (рис. 5.10) свідчить, що значення Q_{ext} для СЕ із конструкцією $n\text{-ZnS}/p\text{-CdTe}$ є більшими ніж для тих де як віконний шар використані плівки CdS та ZnSe незалежно від матеріалу струмознімального контакту.

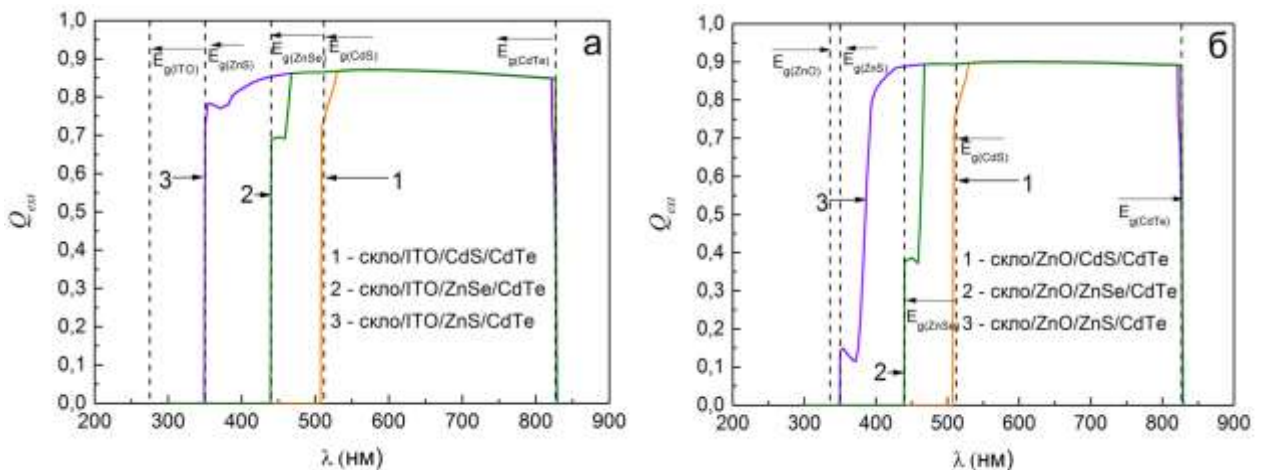


Рисунок 5.10 – Спектральна залежність зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) СЕ з ГП $n\text{-CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})/p\text{-CdTe}$ та струмознімальним шаром ІТО (а), ZnO (б) при $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $d_{\text{ITO}(\text{ZnO})} = 100 \text{ нм}$, $d_{\text{CdS}(\text{ZnSe}, \text{ZnS})} = 25 \text{ нм}$, $d_{\text{CdTe}} = 1 \text{ мкм}$

Таким чином, як і очікувалось, СЕ із віконними шарами, які мають більші значення ширини ЗЗ, демонструють більші значення квантового виходу. При цьому слід звернути увагу на те, що нами нехтувалася різниця у стані міжфазної границі різних переходів. Однак, в реальності концентрація дислокацій невідповідності на границі розглянутих ГП різна.

5.3.2 Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на фотоелектричні характеристики (J_{sc} , η) ФЕП на основі CdTe

Розрахунок J_{sc} ФЕП проводився для умов опромінення АМ 1.5G [291]. При цьому максимальна густина струму короткого замикання $J_{max\ sc}$ може бути отримана при нехтуванні втратами світла на поглинання в допоміжних шарах приладу $T(\lambda) = 1$ та при умові, що кожен поглинутий фотон генерує пару електрон-дірка, яка без рекомбінації надходить до струмознімальних контактів, тобто $Q_{ext}(\lambda) = 1$. Встановлено, що максимальне значення густини струму для розглянутих СЕ становить $J_{max\ sc} = 29,86$ мА/см².

На рис. 5.11 представлена залежність густини струму короткого замикання (J_{sc}) СЕ ІТО(ZnO)/CdS(ZnSe, ZnS)/CdTe від товщини віконного шару з врахуванням оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах ФЕП. При цьому вважалось, що товщина струмопровідного шару ІТО (ZnO) складає 100 нм та 200 нм. Встановлено, що при врахуванні втрат на відбивання та поглинання в допоміжних шарах приладів значення J_{sc} СЕ зі структурою ZnO/ZnS/CdTe ($d_{ZnS} = (25-100)$ нм, $d_{ІТО(ZnO)} = 100$ нм) на (3,02-5,68) мА/см² вищі за відповідні значення отримані для приладів з конструкцією ІТО/CdS/CdTe у всьому інтервалі зміни d .

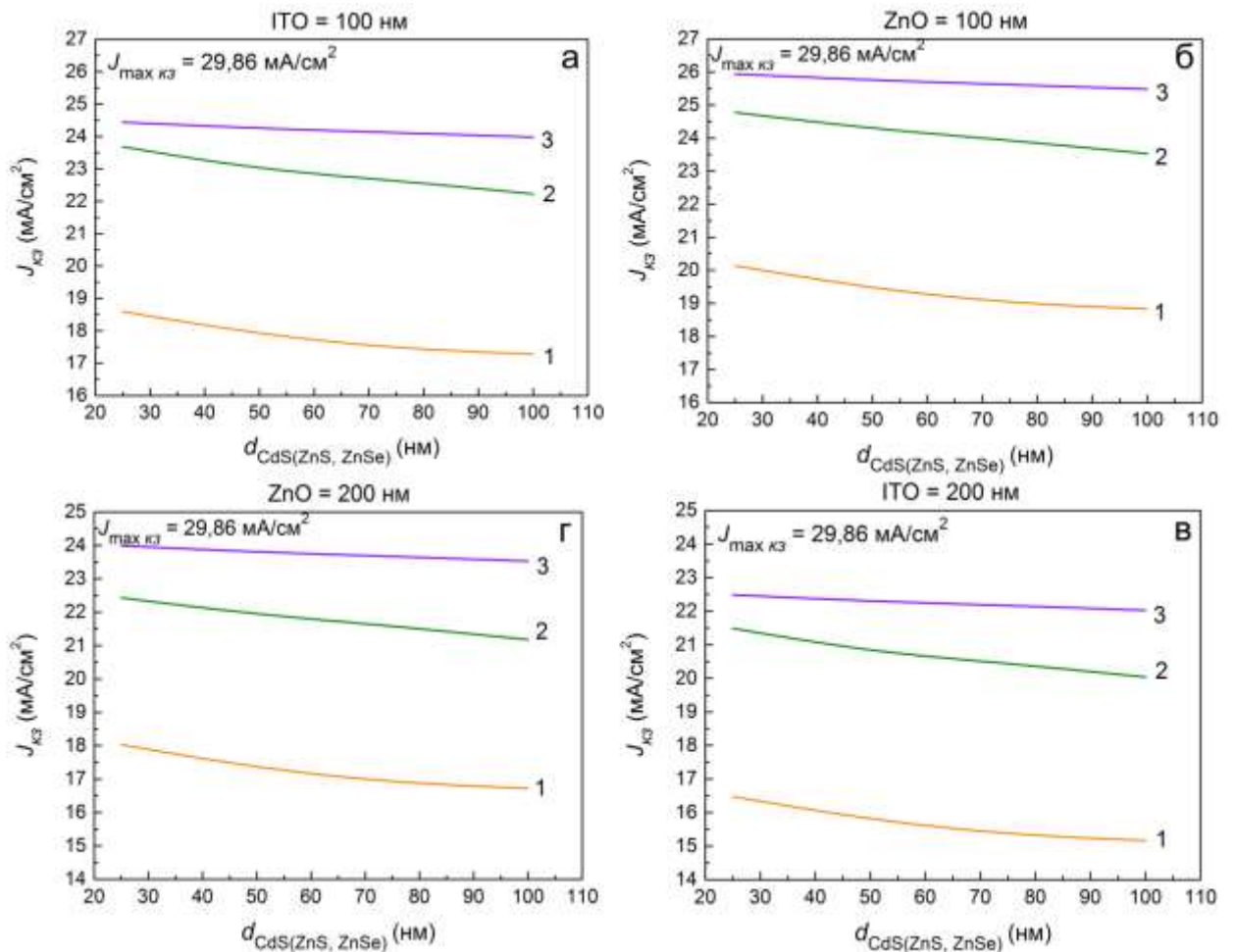


Рисунок 5.11 – Залежність густини струму короткого замикання (J_{sc}) від товщини віконного шару для СЕ з ГП CdS/CdTe (1), ZnSe/CdTe (2), ZnS/CdTe (3) при товщині струмознімального шару: 100 нм (а, б) та 200 нм (в, г)

На рис. 5.12 показана залежність ефективності (η) СЕ від товщини віконних (CdS, ZnSe, ZnS) та струмознімальних (ІТО, ZnO) шарів. З рисунку видно, що серед різних конструкцій СЕ найкращими виявилися прилади із віконним шаром ZnS ($\eta = 16,5-17,5\%$), при цьому найбільші значення ефективності має прилад з конструкцією ZnO/ZnS/CZTS ($\eta \sim 17,5\%$ при $d_{ZnO} = 100 \text{ нм}$, $d_{ZnS} = 25 \text{ нм}$). Слід зазначити, що ефективність добре відомого СЕ з конструкцією ІТО/CdS/CdTe є нижчою за експериментальні. СЕ із віконним шаром ZnSe характеризуються значеннями ККД в межах $\eta = (8,5-12,5)\%$.

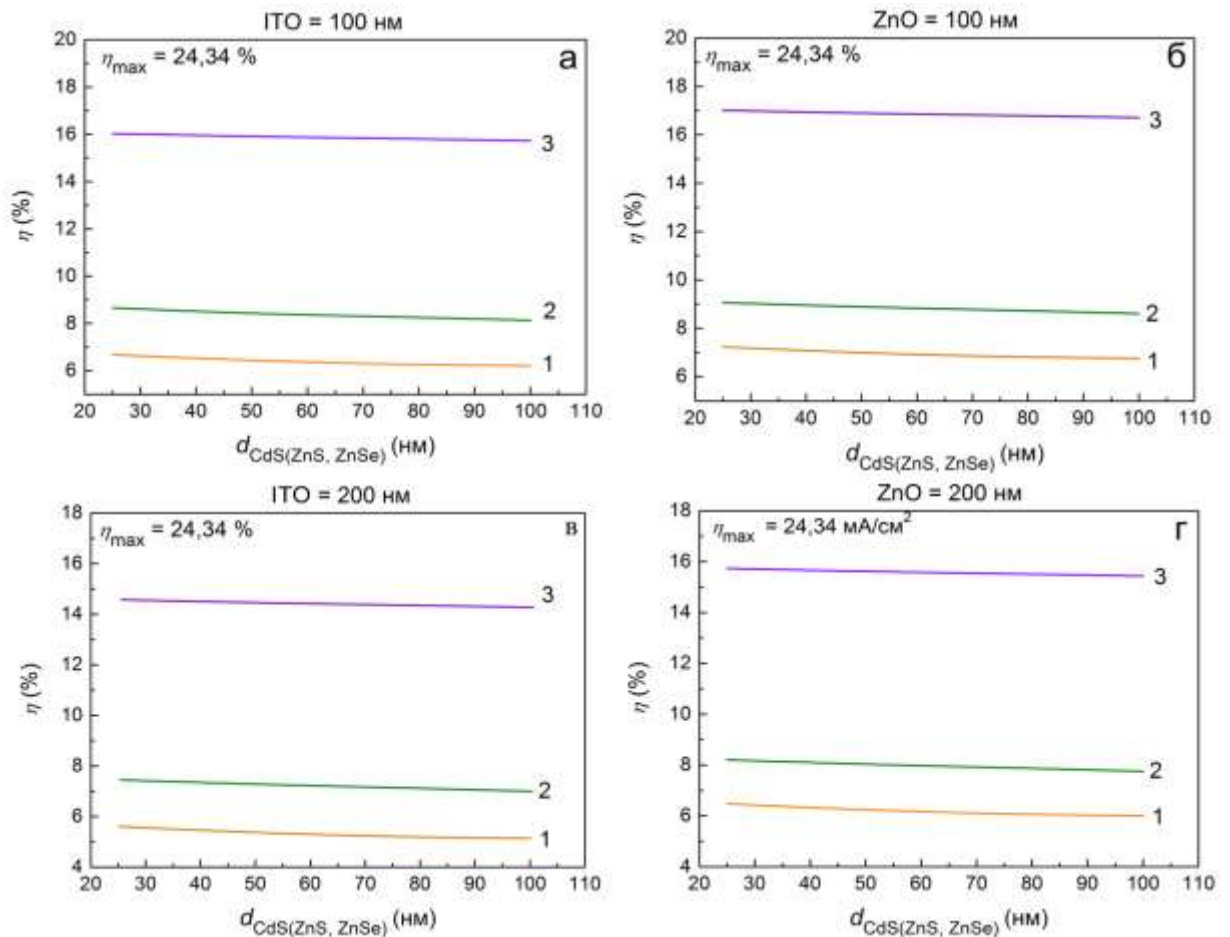


Рисунок 5.12 – Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність СЕ на основі ГП CdS/CdTe (1), ZnSe/CdTe (2), ZnS/CdTe (3) при змінній товщині віконного та струмознімального шару: 100 нм (а, б) та 200 нм (в, г)

ВИСНОВКИ

В роботі проведено комплексне дослідження плівок CdTe, ZnTe та твердих розчинів CZT, CMT на неорієнтованих підкладках, отриманих співвипаровуванням шихти CdTe та ZnTe(Mn) з двох незалежних джерел та їх суміші з одного джерела у квазізамкненому об'ємі (КЗО).

1. Шляхом зміни відношення кількості порошку CdTe до ZnTe у шихті, що випаровувалась, вперше отримані однорідні за площею та товщиною товсті плівки твердого розчину CZT з концентрацією цинку до $x = 0,7$ з високою структурною якістю, про що свідчить присутність ліній вільних та зв'язаних екситонів на спектрах низькотемпературної ФЛ плівок та фононних повторень на раманівських спектрах.

2. Досліджено вплив температури підкладки на розміри кристалів, фазовий склад, якість текстури, розміри ОКР плівок, період кристалічної ґратки, елементний склад, коефіцієнт пропускання, люмінесцентні характеристики, ширину ЗЗ як плівок CdTe, ZnTe так і твердих розчинів CZT, CMT. Рентгенівський аналіз показав, що плівки, CZT, отримані шляхом випаровування шихти з одного джерела, мали однофазну кубічну структуру сфалеритного типу, яка відповідала твердим розчинам. Сторонні фази типу CdTe, ZnTe в зразках не виявлялися. Дослідження плівок CZT методами рентгенівської дифракції, ФЛ та раманівської спектроскопії показало, що метод КЗО дозволяє отримувати достатньо однорідні за концентрацією та структурно якісні плівки з концентрацією цинку до $x=0,3$. Показано, що зростання концентрації цинку призводить до монотонного погіршення кристалічної якості плівок. Зокрема, загальноприйнята для CZT параболічна форма залежності кристалічної якості від концентрації цинку, де x змінюється від 0 до 1 з максимумом біля $x=0,5$, не була підтверджена методами ФЛ та рентгенівської дифракції. Це пояснюється тим, що плівки з низькою концентрацією цинку були отримані в умовах більш рівноважних, ніж плівки з високою концентрацією, оскільки різниця між температурами випарника та

підкладки ΔT , для CdTe ($\Delta T = 493$ K) є меншою, ніж для ZnTe ($\Delta T = 573$ K). Таким чином, окрім залежності між деформацією кристалічної ґратки та концентрацією цинку, ми виявили вплив умов вирощування плівок CZT на їх кристалічну якість.

3. Отримані спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання $T(\lambda)$, відбиття $R(\lambda)$, поглинання, заломлення, реальної та уявної частин оптичної діелектричної сталої сполук і виявлена їх залежність від температури осадження плівок. Визначена ширина ЗЗ досліджених матеріалів. Для ZnTe вона складала $E = (2,22-2,23)$ eV, CdTe – $(1,52-1,54)$ eV, у твердих розчинів вона лежала в проміжку між значеннями характерними для бінарних сполук. За цими значеннями визначено склад (x) твердих розчинів та порівняно ці результати з даними отриманими методом EDAX та XRD.

4. Проведені раманівські дослідження плівок CdTe, ZnTe та твердих розчинів. Вони показали, що для спектрів від плівок CZT, аналогічно до робіт інших авторів, був характерним двомодовий вигляд. Найбільшу інтенсивність мав пік моди $LO_2(\text{ZnTe})$, частота якої збільшувалася зі збільшенням x від 177 cm^{-1} при $x=0,06$ до 197 cm^{-1} при $x=0,68$. Також на спектрах виявлявся пік моди $TO_1(\text{CdTe})$, частота якої також слабо залежала від x . На спектрі плівки з $x=0,06$ був присутній також пік на частоті 166 cm^{-1} , що відповідає моді $LO_1(\text{CdTe})$. У спектрах від плівок CZT спостерігалася деяка невідповідність між частотами мод, що виявлялися, і довідниковими даними, отриманими для монокристалів твердого розчину. Так, отримані значення частоти моди $TO_1(\text{CdTe})$ та $LO_2(\text{ZnTe})$ були приблизно на 3 cm^{-1} більшими довідникових. Ці відхилення можуть бути спричинені впливом мікронапружень присутніх у кристалічній ґратці матеріалів. Також на раманівських спектрах спостерігалися резонансні повторення мод фононних коливань: $2LO_1(\text{CdTe})$ та $2LO_2(\text{ZnTe})$, $2TO_1(\text{CdTe})$ та $2LO_2(\text{ZnTe})$. При цьому частота моди $2TO_1(\text{CdTe})$ слабо змінювалася, а частота моди $2LO_2(\text{ZnTe})$ зростала зі збільшенням концентрації цинку, аналогічно модам першого порядку $TO_1(\text{CdTe})$ та $LO_2(\text{ZnTe})$. Присутність резонансних повторень на спектрах полікристалічних плівок CZT свідчить про

високу якість їхньої кристалічної структури. Також встановлено, що застосування лазера високої потужності для збудження раманівського випромінювання може привести до утворення поверхні зразків збагаченої телуrom а, отже, до неправильної інтерпретації результатів фазового аналізу плівок. Таким чином, можна зробити висновок що оптимальною для проведення раманівських досліджень, є резонансна умова, коли може бути досягнуте велике відношення сигналу до рівня шуму навіть при малій потужності збуджуючого лазерного випромінювання. Показано, що зміна положення мод CdTe та ZnTe на раманівських спектрах добре корелює з загальноприйнятою теорією оптичних фононів в твердих розчинах CZT. Сканування поверхні зразків з допомогою мікро–рамановської спектроскопії показало, що метод КЗО дозволяє отримувати високоякісні плівки CZT без включень телуру.

5. Досліджені спектри низькотемпературної ФЛ плівок CdTe, ZnTe та CZT (в області крайової люмінесценції). Показано, що отримані шари є хімічно чистими. В конденсатах виявляються тільки традиційні залишкові домішки – Li, Ag, Cu, а у високотемпературних шарах ZnTe у малій кількості – кисень. Присутність ліній вільних та зв'язаних екситонів свідчить про високу структурну досконалість об'єму зерен кристалітів досліджених плівок. Підтверджена висока оптична якість шарів з низькою концентрацією протяжних та ТД, отриманих при оптимальних режимах конденсації.

Показано, що у спектрі плівки CZT з $x=0,10$ присутня інтенсивна лінія звязаного на акцепторі екситона AX–лінії, що є характерним для монокристалів p -типу, а також лінії, обумовлені DAP переходами за участю таких залишкових домішок як Na, Li, P і Ag. Інші дуже широкі смуги ФЛ відповідають так званим D і Y лініям, що викликаються точковими і протяжними дефектами (дислокаціями), а також мікронапруженнями в плівках. Асиметрія лінії AX ($x = 0,10$) у короткохвильовій області спектру при підвищеній температурі, обумовлена присутністю ліній вільних екситонів. У спектрах плівок з більш високою концентрацією Zn в області екситонного

випромінювання домінуючою є лінія локалізованих екситонів. Наявність інтенсивних екситонних піків для зразків S2 ($x = 0,10$) і S3 ($x = 0,32$) вказує на досить гарну оптичну якість цих плівок. Для плівки CZT з $x = 0,67$ спостерігається сильно неоднорідна структура спектра ФЛ. В цьому випадку спектр містить, як випромінювання характерне для майже чистого кристала CdTe так і інтенсивну D зону, яка обумовлена сильно неоднорідним розподілом Zn поблизу поверхні плівки. Встановлений зв'язок між розширенням екситонних ліній і присутністю мікронапружень в плівках. З використанням енергетичних станів екситонних ліній побудована концентраційна залежність ширини 33 твердих розчинів CZT.

6. Для нанесення плівок СМТ з контрольованим складом розраховані тиски компонентів сполуки та оцінені температури випаровування, необхідні для отримання шарів з малим (декілька відсотків) та великим вмістом марганцю. Досліджені спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ отриманих плівок та визначена ширина 33 матеріалу, що дорівнює $E_g = (1,46 \div 1,57)$ еВ. З використанням літературних даних про залежність ширини 33 сполуки СМТ від вмісту марганцю визначена концентрація цього елемента у зразках. Встановлено, що вміст марганцю у плівках становить $x = 0,02 \div 0,04$, збільшуючись зі збільшенням температури випаровування шихти. Ці данні підтверджені результатами дослідження складу плівок методом EDAX. Отримані аналітичні залежності, які дозволяють у першому наближенні прогнозувати склад плівок та ширину 33 матеріалу за відомою температурою випаровування шихти. Нажаль, отримання однофазних плівок СМТ можливе тільки у вузькому діапазоні температур підкладки та малого (<8%) вмісту Mn. При більших температурах формується сполука MnTe з включеннями кадмію, при менших CdTe з включеннями марганцю.

7. З використанням методів аналізу ВАХ СОПЗ, σ - T - залежностей та люмінесцентних досліджень у забороненій зоні матеріалів виявлені ЛС з енергіями залягання: $E_{t1} = 0,05$, $E_{t2} = (0,14-0,15)$, $E_{t3} = (0,20-0,21)$, $E_{t4} = (0,32-$

0,34), $E_{t5} = (0,42-0,43)$, $E_{t6} = (0,51-0,52)$, $E_{t7} = (0,57-0,58)$, $E_{t8} = (0,69-0,70)$ eВ (*p*-ZnTe); $E_{t1} = (0,13-0,15)$, $E_{t2} = (0,39-0,40)$, $E_{t3} = (0,45-0,46)$, $E_{t4} = (0,51-0,53)$, $E_{t5} = (0,56-0,57)$, $E_{t6} = (0,60-0,63)$, $E_{t7} = (0,68-0,70)$ eВ (*p*-CdTe) і концентраціями $N_t = (10^{13}-10^{15})$ см⁻³. З використанням літературних даних проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам.

8. Проведено дослідження електричних властивостей та фотовідклику зразків в сандвіч-структурах ІТО/CZT/Au. Встановлено, що темновий питомий опір плівок CZT, як і очікувалося, збільшується зі збільшення концентрації цинку. Освітлення приводило до зменшення питомого опору зразків на порядок. Зі збільшенням концентрації цинку в плівках їх фоточутливість збільшувалася. З ВАХ розраховано питомий опір матеріалу, який змінювався від $\rho=2,0 \times 10^8$ Ом×см ($x=0,08$) до $6,5 \times 10^9$ Ом×см ($x=0,47$). Часові характеристики фотовідклику були виміряні під дією пульсуючого збуджуючого випромінювання білого світлодіоду. За формою спадаючого фронту фотовідклику визначено час життя нерівноважних носіїв заряду (дірок) та розраховано їх рухливість, що складала 0,0231, 0,0106 та 0,0061 см²/Вс для зразків з $x=0,08$, $x=0,36$ та $x=0,47$ відповідно.

Вивчена кінетика рекомбінації нерівноважних носіїв заряду при освітленні фотодетекторів на основі товстих плівок CZT. Запропоновано модель, що описує процеси спаду фотоструму, яка базується на існуванні в матеріалі двох видів рекомбінаційних центрів з різними параметрами. Шляхом моделювання фізичних процесів в напівпровіднику визначені основні характеристики локалізованих центрів, які обумовлюють рекомбінацію нерівноважних дірок. У зразку з низьким вмістом цинку ($x=0,08$) час життя нерівноважних носіїв заряду визначається присутністю глибоких центрів з наступними параметрами: $E_{r1}=0,45$ eВ, $S_{p1}=1,30 \times 10^{-18}$ см², $E_{r2}=0,18$ eВ, $S_{p2}=5,48 \times 10^{-19}$ см². В зразку з вищим вмістом цинку ($x=0,47$) рекомбінаційні процеси визначаються рекомбінаційними центрами з параметрами: $E_{r1}=0,44$ eВ, $S_{p1}=5,43 \times 10^{-18}$ см², $E_{r2}=0,27$ eВ, $S_{p2}=2,08 \times 10^{-18}$ см²

9. Для оптимізації конструкції ФЕП на основі вивчених плівок проведено моделювання фізичних процесів в СЕ на основі ГП $n\text{-CdS(ZnS)}/p\text{-CdTe}$, визначені їх основні робочі характеристики у залежності від конструктивних особливостей, проведено їх порівняння з експериментальними результатами. З використанням апробованого програмного забезпечення визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах приладу на внутрішній (Q_{int}) та зовнішній (Q_{ext}) квантовий вихід, струм короткого замикання (J_{sc}) та ККД (η) СЕ із фронтальними прозорими струмознімальними шарами $n\text{-ITO(ZnO)}$. Розглянута можливість збільшення ефективності ФЕП за рахунок послідовного підключення до них термоелектричних перетворювачів (ТЕП).

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Stolyarova S. Structure of CdZnTe films on glass / S. Stolyarova, F. Edelman, A. Chack [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – V. 41, №6. – P. 065402.
2. Reno J. L. Determination of the dependence of the band-gap energy on composition for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / J. L. Reno, E. D. Jones // Physical Review B. – 1992. – V. 45, №3. – P. 1440–1442.
3. Mann G.S. Fe_{1,2}Te-MnTe Phase Relationships in the Presense of Excess Iron / G.S. Mann, L.H. Van Vlack // Metall. Trans. B. – 1977. - V.8, №1. – P. 53-57.
4. Westrum E.F. Manganese Disulfide (Hauerite) and Manganese Ditelluride. Thermal Properties from 5 to 300 K and Antiferromagnetic Transitions / E.F. Westrum, F. Gronvold. // J. Chem. Phys. – 1970. – V.59, №7. – P.3820-3826.
5. Pajaczkowska A. Physikochemical Properties and crystal Growth of A₂B₆-MnB₆ systems/ A. Pajaczkowska // Prog. Crystal Growth Charact. – 1978. – V.1, №2. – P.289-325.
6. Triboulet R. Growth and Characterization of Cd_{1-x}Mn_xTe Crystals; Contribution to the CdTe-MnTe Pseudobinary Phase Diagram Determination / R. Triboulet, G. Didier // J. Cryst. Growth. – 1981. – V.52, №1. - P. 614-618.
7. Один И.Н. Фазовая диаграмма и люминесцентные свойства растворов системы CdTe-MnTe/ И.Н. Один, М.В. Чукичев, М.Э. Рубина // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 2003. – Т.39, №4. –С.425-428.
8. Structural, optical, magnetic and electrical properties of dilute magnetic semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / S.A. Gad, M. Boshta, A.M. Moustafa [et al.] // Solid State Sciences. – 2011. –V.13. –P. 23-29.
9. В.М. Лебедев. Ионно-атомные радиусы и их значения для геохимии и химии/ В.М. Лебедев.- Ленинград: Изд-во Ленинградского университета, 1969. - 156 с.
10. Olego D. J. Optoelectronic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ films grown by

- molecular beam epitaxy on gas substrates / D. J. Olego, J. P. Faurie, S. Sivananthan, P. M. Raccach // *Applied Physics Letters*. – 1985. – V. 47, №11. – P. 1172.
11. Furdyna J. K. Diluted magnetic semiconductors / J. K. Furdyna // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – V.64, №4. – P. R29.
 12. Cd_{1-x}Mn_xTe як матеріал для детекторів X та випромінювання / Л.А. Косяченко, І.М. Паренко, В.М.Склярчук [та ін.] // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. - 2010. - Т.1, №7. - С. 74-80.
 13. Schieber M. Study of impurity segregation, crystallinity, and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals / M. Schieber, T. E. Schlesinger, R. B. James [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – V.237–239. – P. 2082–2090.
 14. Hildebrandt S. Localization of Y-luminescence at glide dislocations in cadmium telluride / S. Hildebrandt, H. Uniewski, J. Schreiber, H. S. Leipner // *Journal de Physique III*. – 1997. – V. 7, №7. – P. 1505–1514.
 15. Gnatenko Y. P. Low-temperature photoluminescence of II–VI films obtained by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, S. Opanasyuk [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2012. – V. 132, №11. – P. 2885–2888.
 16. Molva E. Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. General trends / E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar [et al.] // *Physical Review B*. – 1984. – V. 30, №6. – P. 3344–3354.
 17. Triboulet R. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications / R. Triboulet, P. Siffert. – Amsterdam : Elsevier, 2010. – 420 p.
 18. Talwar D. N. Impurity-induced phonon disordering in Cd_{1-x}Zn_xTe ternary alloys / D. N. Talwar, Z. C. Feng, P. Becla // *Physical Review B*. – 1993. – V.48, №23. – P. 17064–17071.
 19. Kulkarni G. A. Micro-raman imaging of te precipitates in CdZnTe (Zn ~ 4%) crystals / G. A. Kulkarni, V. G. Sathe, K. S. R. K. Rao [et al.] // *Journal of*

- Applied Physics. – 2009. – V.105, №6.
20. Niraula M. MOVPE growth of thick single crystal CdZnTe epitaxial layers on Si substrates for nuclear radiation detector development / M. Niraula, K. Yasuda, S. Namba[et al.] // Nuclear Science, IEEE Transactions on. – 2013. – V.60, №4. – P. 2859–2863.
 21. Aydinli A. Polycrystalline $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras–Puentes, A. Mason // Solid State Communications. – 1991. – V.80, №7. – P. 465–468.
 22. Kim K. Type conversion of polycrystalline CdZnTe thick films by multiple compensation / K. Kim, S. Cho, J. Seo [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2008. – V.584, №1. – P. 191–195.
 23. Won J. H. The x–ray sensitivity of semi–insulating polycrystalline CdZnTe thick films / J. H. Won, K. H. Kim, J. H. Suh [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2008. – V.591, №1. – P. 206–208.
 24. Prabakar K. Microstructure, raman and optical studies on $Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te$ thin films / K. Prabakar, S. Venkatachalam, Y. L. Jeyachandran [et al.] // Materials Science and Engineering B: Solid–State Materials for Advanced Technology. – 2004. – V.107, №1. – P. 99–105.
 25. Chandra S. Ellipsometric studies on $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thin films under the influence of HeNe laser and small alternating magnetic fields / S. Chandra, L. K. Malhotra, A. C. Rastogi // Journal of Applied Physics. – 1995. – V.78, №9. – P. 5645.
 26. Zhou H. Effect of Al–induced crystallization on CdZnTe thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering / H. Zhou, D. Zeng, S. Pan // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2013. – V.698. – P. 81–83.
 27. Sakr G. B. Effect of illumination and frequency on the capacitance

- spectroscopy and the relaxation process of p–ZnTe/n–CdMnTe/GaAs magnetic diode for photocapacitance applications / G. B. Sakr, I. S. Yahia // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V.503, №1. – P. 213–219.
28. Takahashi J. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0.04$) films by hot–wall method and its evaluation / J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi, T. Shoji // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V.269, №2–4. – P. 419–424.
29. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close–spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P. M. Bukivskij, Y. P. Gnatenko // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – V.312, №10. – P. 1726–1730.
30. Xu H. The dependence of Zn content on thermal treatments for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films deposited by close–spaced sublimation / H. Xu, R. Xu, J. Huang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – V.305. – P. 477–480.
31. Huang J. Growth of high quality CdZnTe films by close–spaced sublimation method / J. Huang, L. J. Wang, K. Tang [et al.] // *Physics Procedia*. – 2012. – V.32. – P. 161–164.
32. Cai L. Preparation of polycrystalline CdZnTe thick film schottky diode for ultraviolet detectors / L. Cai, L. Wang, J. Huang [et al.] // *Vacuum*. – 2013. – V.88, №1. – P. 28–31.
33. Tobeñas S. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ epitaxial layers by isothermal closed space sublimation / S. Tobeñas, E. M. Larramendi, E. Purón [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – V.234, №2–3. – P. 311–317.
34. Melo O. de Graded composition $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ films grown by isothermal close space sublimation technique / O. de Melo, a. Domínguez, K. Gutiérrez Z–B [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2015. – V.138. – P. 17–21.
35. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник / А.И. Ефимов, Л.П. Белорукова, И.В. Василькова, В.П. Чечев. – Ленинград: Химия, 1983. - 392 с.
36. Tirado–Mejía L. Influence of disorder effects on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ optical properties / L. Tirado–Mejía, J. I. Marín–Hurtado, H. Ariza–Calderón // *physica status*

- solidi (b). – 2000. – V.220, №1. – P. 255–260.
37. Gregus J. Photoluminescence in CdMnTe strained thin films / J. Gregus, J. Nakahara, K. Takamura [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1995. – V.56, №3–4. – P. 407–410.
 38. Caricato A.P. Pulsed laser deposition of Cd_{1-x}Mn_xTe thin films/ A.P. Caricato, E.D'Anna, M. Fernandez [et al.] // *Thin Solid Films* – 2003. – V. 433. – P.45-49.
 39. Miotkowski I. The growth of epitaxial Cd_{1-x}Mn_xTe films by hot-wall evaporation / I. Miotkowski, S. Miotkowska, T. Warminski [et al.] // *Thin Solid Films* – 1987. – V. 150. – P.337-345.
 40. Caraman I. Fundamental absorption edge in thin films of Cd_{1-x}Mn_xTe solid solutions/ I. Caraman, G.I. Rusu, L. Leontie. // *J Optoelectron. Advan. M.* – 2006. – V.8 №3. – P.927-930.
 41. Banerjee P. Optical and electronic properties of nano-Cd_{1-x}Mn_xTe alloy / P. Banerjee, B. Ghosh // *J Phys. Chem. Solids* – 2008. – V. 69. – P.2670-2673.
 42. Owens A. Compound semiconductor radiation detectors / Owens A., Peacock A. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2004. – V. 531, №. 1. – P. 18–37.
 43. Del Sordo S. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications / S. Del Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini // *Sensors*. – 2009. – V.9. – P. 3491–3526.
 44. Szeles C. Advances in the Crystal Growth of Semi-insulating CdZnTe for Radiation Detector Applications / C. Szeles, S.E. Cameron, J.O. Ndap, W. Chalmers // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2002. – V.49, №5. – P. 2535–2540.
 45. Fiederle M. State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector / M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla, K.W. Benz // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – V.197, №3. – P. 635–640.
 46. Sellin P.J. Thick film compound semiconductors for X-ray imaging

- applications / P.J. Sellin // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2006. – V. 563. – P. 1–8.
47. Toney J.E. Modeling and Simulation of Uniformity Effects in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ Gamma-Ray Spectrometers / J.E. Toney, T.E. Schlesinger, R.B. James // IEEE T. Nucl. Sci. – 1998. – V. 45. – P. 105–113.
48. Niraula, M. Yasuda, K. Watanabe, A. Kai, Y. Ichihashi, H. Yamada, W. Oka, H. Yoneyama, T. Nakashima, H. Nakanishi, T. Matsumoto, K. Katoh, D. Agata, Y. MOVPE Growth of CdTe on Si Substrates for Gamma Ray Detector Fabrication//Nuclear Science.- 2009.- V.56, №3.- P.836 – 840.
49. M. Niraula, K. Yasuda, K. Uchida, Y. Nakanishi, T. Mabuchi, Y. Agata. MOVPE growth of thick CdTe heteroepitaxial layers for X-ray imaging detectors//Phys. Stat. Sol. (c). – 2004.- V.1, №4.- P. 1075–1078.
50. M. Niraula, K. Yasuda, K. Takagi, H. Kusama, M. Tominaga, Y. Yamamoto, Y. Agata and K. Suzuki. Development of nuclear radiation detectors based on epitaxially grown thick CdTe layers on n+-GaAs substrates// J. Electr. Materials.-2010.- V.34, №6. – P.815-819.
51. Sellin P. J. Recent advances in compound semiconductor radiation detectors //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2003. – T. 513. – №. 1. – C. 332-339.
52. T. W. Kim, H. L. Park and J. Y. Lee. Structural and optical properties of a strained CdTe/GaAs heterostructure grown by temperature-gradient vapor transport deposition at low temperature //Thin Solid Films.- 2010.- V.259, № 2.- P. 253-258.
53. H. S. Lee, K. H. Lee, J. S. Kim, H. L. Park and T. W. Kim. Rapid thermal annealing effects on the optical properties in strained CdTe (100)/GaAs (100) heterostructures//J. Mat. Science. – 2010.-V. 39, №23.- P. 7115-7117.
54. Tokuda S. et al. Improvement of temporal response and output uniformity of polycrystalline CdZnTe films for high-sensitivity x-ray imaging //Medical Imaging 2003: Physics of Medical Imaging. – International Society for Optics

- and Photonics, 2003. – Т. 5030. – С. 861-871.
55. Б.Н. Заверюхин, Ш.А. Миргасатов, Н.Н. Заверюхина, В.В.Володарский, Е.Б. Заверюхина. Пленочные детекторы ядерных излучений из теллурида кадмия// Письма в ЖТФ.- 2003.- Т.29, № 22.- С.80-86.
 56. Kim K. Type conversion of polycrystalline CdZnTe thick films by multiple compensation / K. Kim, S. Cho, J. Seo [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2008. – V.584, №1. – P. 191–195.
 57. Won J. H. The x–ray sensitivity of semi–insulating polycrystalline CdZnTe thick films / J. H. Won, K. H. Kim, J. H. Suh [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2008. – V.591, №1. – P. 206–208.
 58. Tokuda S. Preparation and characterization of polycrystalline CdZnTe films for large–area, high–sensitivity X–ray detectors / S. Tokuda, H. Kishihara, S. Adachi, T. Sato // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2004. – V.15. – P. 1–8.
 59. Burger A. Crystal growth, fabrication and evaluation of cadmium manganese telluride gamma ray detectors / A. Burger [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1999. – V.198. – P. 872–876.
 60. Rafiei R. Investigation of the charge collection efficiency of CdMnTe radiation detectors / R. Rafiei [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2012. – V.59. – P. 634–641.
 61. Kurbatov D. I. Structural characteristics of $Zn_{1-x}Mn_xTe$ polycrystalline films /D.I. Kurbatov, O.V. Klymov, A.S. Opanasyuk [et al.] //SPIE Optical Engineering Applications. – International Society for Optics and Photonics, 2012. – P. 85071J–85071J–6.
 62. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
 63. 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.

64. Storizhko V.E. The Sumy scanning nuclear microprobe: design features and first tests/ V.E. Storizhko, A.G. Ponomarev, V.A. Rebrov [at al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2007. –V.260. –P.49–54.
65. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
66. Ламперт М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк. – Москва: Мир, 1973. – 222 с.
67. Шалимова К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова. – Москва: Энергия, 1976. – 416 с.
68. Епифанов Г.И. Твердотельная электроника / Г.И. Епифанов, Ю.А. Мома. – Москва: Высшая школа, 1986. – 304 с.
69. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
70. Грундман М. Основы физики полупроводников: нанofизика и технические приложения. – 2-е издание / М. Грундман. - Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2012 -772 с.
71. Holt D.V. Extended defects in semiconductors. Electronic proper-ties, device effects and structures / D.V. Holt, V.G. Yacobi. – New York, Melbourne, Madrid, Cape Town: Cambridge univer-sity press, 2007. – 631 p.
72. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводни-ках / А. Милнс. – Москва: Мир, 1977. – 463 с.
73. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела / В.И. Фистуль. – Москва: Металлургия, 1995. – 480 с.
74. Stokman F. On the classification of traps and recombination cen-tres / F. Stokman // phys. status solidi A. – 1973. – V.20. – P. 217–220.
75. Сердюк В.В. Фотоэлектрические процессы в полупроводни-ках / В.В. Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. – Одесса: Ви-ща школа. Главное издательство, 1982. – 151 с.
76. Гринев Б.В. Сцинтиляционные детекторы и системы кон-троля радиации

- на их основе / Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, В.П. Семиноженко. – Київ: Наукова думка, 2007. – 446 с.
77. Kolodziejski L.A. Wide-bandgap II–VI heterostructures for blue/green optical sources / L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko / *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1995. – V.25. – P. 711–753.
 78. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / Горелик С.С., Дашевский М.Я. – Москва: Металлургия, 1988.- 574 с.
 79. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості/ Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук.- К.: Іван Федоров, 2000. - 198 с.
 80. Zanio K. Cadmium telluride/ K. Zanio // *Semiconductors and Semimetals.* – 1978.- №13. - P. 1-236.
 81. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. - Москва: Наука, 1987. - 200 с.
 82. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride/ R. Grill, A. Zappettini// *Progr. in Cryst. Growth and Character. Mater.*- 2004.-V.48 - P. 209- 244.
 83. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва:Наука, 1976. – 326 с.
 84. 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.
 85. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Л.С. Палатник. –Київ: Вища школа, 1983. –264 с.
 86. 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.
 87. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы

- их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – Р. 129 – 155.
88. Георгобиани А.Н. Физика соединений A_2B_6 / А.Н. Георгобиани. – М. : Наука, 1986. – 320 с.
89. 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.
90. Storizhko V.E. The Sumy scanning nuclear microprobe: design features and first tests/ V.E. Storizhko, A.G. Ponomarev, V.A. Rebrov [at al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2007. –V.260. -P.49-54.
91. Venkatachalam S. Characterization of vacuum–evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandram, P. Suresh Kumar [et al] // Mater. Charact. – 2007. – V. 58. – P. 794 – 799.
92. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium / Avdonin A. – Warsaw, 2010. – 96 p.
93. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors/ Kossut J., Gaj J.A. – Warsaw, Springer Series in materials science, 2010. – 469 p.
94. Воробьев Ю.В. Методы исследования полупроводников / Воробьев Ю.В., Добровольский В.И., Стриха В.И. – К.: Вища школа, 1988.–232 с.
95. Павлов А.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / А.П. Павлов. – Москва: Высшая школа, 1987.– 239 с.
96. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
97. Квazіхімічний опис дефектів у телуриді кадмію / В.В. Косяк, А.С.Опанасюк, Н.М. Опанасюк, І.Ю. Проценко // Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2004. – №10 (69). – С. 5-15.

98. Косяк В.В. Ансамбль точковых дефектів у монокристалах CdTe у випадку повної рівноваги та закалювання / В.В. Косяк, А.С. Опанасюк //ФХТТ. – 2005. – Т.6, №3. – С. 461-471.
99. Kosyak V.V. Ensemble of point defects in single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching / V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, I.Yu.Protsenko // Functional Materials. – 2005. – №4. – P. 797-806.
100. Шалимова К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова. – Москва: Энергия, 1976. – 416 с.
101. Phase equilibria, defect chemistry and semiconducting properties of CdTe(s) – thermodynamic modelling / Q. Chen, M. Hillert, B. Sundman [et al.] //J.Electr. Mater. – 1998.– V.27, №8.– P. 961-971.
102. Косяченко Л.А. Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей / Л.А. Косяченко, Е.В. Грушко, Т.И. Микитюк // ФТП. – 2012. – Т. 46, № 4. – С. 482-486.
103. Ito K. Copper zin tin sulfide-based thin film solar cells / К. Ito. – Chichester: John Wiley & Sons, 2015. – 440 p.
104. Scheer R. Chalcogenide photovoltaics. Physics, technologies, and thin film devices / R. Scheer, H.-W. Schock. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. –392 p.
105. Mohamed H.A. Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses / H.A. Mohamed // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113, № 9. – P. 093105(6pp).
106. Kasap S.O. Optoelectronics and photonics: principles and practices / S.O. Kasap. – Upper Saddle River: Prentice Hall. – 2001. – 340 p.
107. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors / S. Adachi. – Berlin: Kluwer Academic Publishers. – 2004. – 656 p.
108. Connolly J. et al. Specifications of Raytran material //Contemporary Optical Systems and Components Specifications. – International Society for Optics and Photonics, 1979. – Т. 181. – С. 141-145.
109. Kosyachenko L. Current–voltage characteristics and quantum efficiency

- spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells / L. Kosyachenko, T. Toyama / *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2014. – V. 120. – P. 512-520.
110. Limitations on thickness of absorber layer in CdS/CdTe solar cells / T. Mykytyuk, V.Y. Roshko, L. Kosyachenko [et al.] // *Acta Phys. Pol. A.* – 2012. – V. 122. – P. 1073-1076.
111. Kosyachenko L.A. Problems of efficiency of photoelectric conversion in thin-film CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko // *J. Semicond.* – 2006. – V. 40, № 6. – P. 710-727.
112. Myers B. et al. Work function dependence of efficiency for Cadmium Telluride (CdTe) solar cells // *Bulletin of the American Physical Society.* – 2017. – T. 62.
113. Kosyachenko L. A., Grushko E. V., Motushchuk V. V. Recombination losses in thin-film CdS/CdTe photovoltaic devices // *Solar energy materials and solar cells.* – 2006. – T. 90. – №. 15. – C. 2201-2212.
114. Sze S. *Physics of semiconductor devices* / S. Sze, N. Kwok. – New York: John Wiley & Sons, 2006. – 832 p.
115. Flores M. A., Orellana W., Menéndez-Proupin E. Self-compensation in phosphorus-doped CdTe // *Physical Review B.* – 2017. – T. 96. – №. 13. – C. 134115.
116. Yoshikawa A. et al. Growth of low-resistivity high-quality ZnSe, ZnS films by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition // *Journal of Crystal Growth.* – 1985. – T. 72. – №. 1-2. – C. 13-16.
117. Balkanski M. *Semiconductor physics and applications* / M. Balkanski, R. F. Wallis. – Oxford University Press. – 2000. – 487 p.
118. Leigh W.B. Electron mobility and carrier concentration of heteroepitaxial zinc selenide / W.B. Leigh, P. Besomi, B.W. Wessels // *J. Appl. Phys.* – 1982. – V. 53. – P. 532(4pp).
119. Rodrigues C.G. Electron mobility in n-doped zinc sulphide / C.G. Rodrigues // *Microelectron. J.* – 2006. – V. 37, № 7. – P. 657-660.
120. Spear W.E. Electron and hole transport in CdS crystals / W.E. Spear, J. Mort //

- Proceedings of the Physical Society. – 1963. – V. 81, № 1. – P. 130-140.
121. Basov N.G. Exciton and domain luminescence of semiconductors / N.G. Basov. – Springer Science & Business Media. – 2012. – 111 p.
 122. Standard of international organization for standardization ISO 9845-1:1992. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1,5.
 123. Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges / A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett [et al.] // Science. – 2016. – V. 352, № 6283. – P. aad4424(10pp).
 124. Panchekha P.A. Structure and technology problems of A_2B_6 semiconductor films/ P.A. Panchekha // Functional materials. – 2000. – V.7, №2. – P. 1-5.
 125. Панчева П.А. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия конденсированных из ионно-молекулярного потока / П.А. Панчева, О.Г.Алавердова, В.И. Гнидаш // УФЖ. – 2000. – Т.45, №1. – С. 75-80.
 126. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of cdtc polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P. M. Bukivskij, Y. P. Gnatenko // Journal of Crystal Growth. — 2010. — Том 312, №10. — С. 1726–1730.
 127. Kurbatov D. Morfological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk[et al.] // Integrated Ferroelectrics. — 2008. — Том 103, №1. — С. 32–40.
 128. Калинин И. П. Эпитаксиальные пленки соединений a_2b_6 / И. П. Калинин. — Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978.
 129. Znamenshchikov Y. V. Structural and microstructural properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ films deposited by close spaced vacuum sublimation / Y. V. Znamenshchikov, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk[et al.] // Functional materials. — 2016. — Том 23, №1. — С. 1–8.
 130. Panchal C. J. Structural and substructural properties of the zinc and cadmium

- chalcogenides thin films (a review) / C. J. Panchal, A. S. Opanasyuk, V. V. Kosyak[et al.] // *J. Nano- Electron. Phys.* — 2011. — Том 3. — С. 274–301.
131. Ivashchenko M. M. Morphological, structural, compositional properties and ir-spectroscopy of cdse films deposited by close-spaced vacuum sublimation / M. M. Ivashchenko, A. S. Opanasyuk, V. I. Perekrestov[et al.] // *Vacuum.* — 2015. — Том 119. — С. 81–87.
132. Берченко Н. Н. Берченко н.н. справочные таблицы / Н. Н. Берченко, В. Е. Кревс, В. Г. Середин. — Москва : Воениздат, 1982.
133. Ramalingam M. R. Cadmium zinc telluride solar cells by close spaced sublimation / M. R. Ramalingam // *Structure.* — 2004.
134. Jcpds, international centre for diffraction data, usa, card number 15-0770.
135. Jcpds, international centre for diffraction data, usa, card number 15-0746.
136. Агекян В.Ф. Фотолюминесценция полупроводниковых кристаллов /В.Ф.Агекян // *Соросовский образовательный журнал.*— 2000. — Т. 6, №10. — С. 101-107.
137. Оптическая спектроскопия глубоких состояний в ZnTe / А.В. Квит, С.А.Медведев, Ю.В. Клевков [и др.] // *ФТП.* — 1998.—Т.40, В.6. — С. 1010-1017.
138. Влияние отжига в парах и в жидком Zn на фотолюминесценцию высокочистых поликристаллов ZnTe / В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В.Клевков [и др.] // *ФТП.* — 2003. — Т.37, В.3. — С. 299-303.
139. Морфология, двойникование и фотолюминесценция кристаллов ZnTe, выращенных методом химического синтеза компонентов из паровой фазы / Ю.В. Клевков, В.П. Мартовицкий, В.С. Багаев [и др.] // *ФТП.* — 2006. — Т.40, В.2. — С. 153-159.
140. Электрические свойства, фотопроводимость и фотолюминесценция крупнозернистого p-ZnTe / Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С.Кривобоков [и др.] // *ФТП.* — 2008. — Т.42, В.11. — С. 1291-1296.
141. Изменение спектра фотолюминесценции вблизи двойниковых границ в

- кристаллах ZnTe, полученных при быстрой кристаллизации / В.С.Багаев, Ю.В.Клевков, В.С. Кривобоков [и др.] // ФТТ. – 2008. – Т.50, В.5. – С.774-780.
142. Махний В.П. Диффузионные слои ZnTe:Sn с электронной проводимостью / В.П. Махний, В.И. Гривун // ФТП. – 2006. – Т.40, В.7. – С. 794-795.
143. Investigation of photoluminescence and electroconductivity of ZnTe grown in hydrogen atmosphere / D.V. Korbutyak, N.D. Vakhnyak, D.I. Tsutsura [et al.] // Ukr. J. Phys. – 2007. – V. 52, №4. – P. 378-381.
144. On interaction of hydrogen atoms with complex defects in CdTe and ZnTe /D.I. Tsutsura, D.V. Korbutyak, O.M. Pihur [et al.] // Ukr. J. Phys. – 2007. – V.52, №12. – P. 1165-1169.
145. Taguchi T. Growth of high-purity ZnTe single crystals by the sublimation travelling heater method / T. Taguchi, S. Fujita, Y.G. Inushi // J. Cryst. Growth. – 1978. – V.45. – P. 204-213.
146. Dean P.J. Copper, the dominant acceptor in refined, undoped zinc telluride //P.J. Dean / Luminesc. – 1979. – V. 21. – P. 75-83.
147. Bhunia S. Photoluminescence and photoconductivity in hydrogen-passivated ZnTe / S. Bhunia, D. Pal, D.N. Bose // Semicond. Sci. Technol. – 1998. – V.13. – P. 1434-1438.
148. Annealing-induced changes in the electronic and structural properties of ZnTe substrates / J.A. Garcia, A. Remon, V. Munoz [et al.] // J. Mater. Res. – 2000. – V.15, №7.– P. 1612-1616.
149. Characterizations of ZnTe bulks grown by temperature gradient solution growth / W.Y. Uen, S.Y. Chou, H.Y. Shin [et al.] // Mat. Sci. Engin. – 2004. – V. B106. – P. 27-32.
150. Annealing effects of high-quality ZnTe substrate / K. Yoshino, M. Yoneta, K.Onmori, [et al.] // J. Electron. Mat. – 2004. – V.33, №6. – P. 579-582.
151. Annealing effects of high-quality ZnTe substrate / K. Yoshino, T. Kakeno, M.Yoneta [et al.] // J. Mater. Sci: Mater. Electron. –2005. – V.16. – P. 445-

- 448.
152. Defect-induced optical transitions in CdTe and Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te / R. Grill, J. Franc, I. Turkevych [et al.] // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002.– V.17.– P.1282-1287.
 153. Тарбаев Н.И. Две серии полос «дислокационной» фотолюминесценции в кристаллах теллурида кадмия / Н.И. Тарбаев, Г.А. Шепельский // *ФТП.* – 2006.– Т.40, В.10. – С. 1175-1180.
 154. Defect-induced luminescence in high-resistivity high-purity undoped CdTe crystals / N. Armani, C. Ferrari, G. Salviati [at al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V.14.– P. 13203-13209.
 155. Photoluminescence of CdTe crystals grown physical vapor transport / W.Palosz, K. Grasz, P.R. Boyd [et al.] // *J. Electr. Mat.* – 2003.– V.32, №7. – P.747-751.
 156. Growth and optical property characterizations of ZnTe:(Al, N) layers using two co-doping techniques / A. Ichiba, J. Ueno, K. Ogura [et al.] // *phys. status solidi C.* – 2006. – V. 3, №. 4. – P. 789-792.
 157. Bose D. N. High resistivity In-doped ZnTe: electrical and optical properties /D. N. Bose, S. Bhunia // *B. Mater. Sci.* – 2005. – V. 28, № 7. – P. 647-650.
 158. Ушаков В.В. Микрофотолюминесценция нелегированного теллурида кадмия, полученного неравновесным методом прямого синтеза в потоке компонентов / В.В. Ушаков, Ю.В. Клевков // *ФТП.* – 2007.– Т.41, В.2. – С.140-143.
 159. Influence of the growth conditions on the photoluminescence spectrum of CdTe polycrystalline films deposited by the close space vapor transport technique / J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, J. Vidal-Larramendi [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2003.– V.426.– P. 132-134.
 160. Analysis of the 1,55 eV PL band of CdTe polycrystalline films / J. Aguilar-Hernandez, M. Cardenas-Garcia, G. Contreras-Puente [et al.] // *Mater. Sci. Engin.* – 2003. – V. B102.– P. 203-206.
 161. Photoluminescence study of polycrystalline CdS/CdTe thin film solar cells

- /J.V. Gheluwe, J. Versluys, D. Poelman [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.480–481. – P. 264-268.
162. Defects in CdTe polycrystalline films grown by physical vapour deposition /V.Corregidor, E. Saucedo, L. Fornaro [et al.] // *Mat. Sci. Engin.* – 2002.–V.B 91–92. – P. 525-528.
163. The nature of the predominant acceptors in high quality zinc telluride /P.J.Dean, H. Venghaus, J.C. Pfister [et al.] // *J. Lumin.* – 1978. – V.16. – P.363-394.
164. Compensation of CdTe by doping with gallium / V. Babentsov, V. Corregidor, J.L. Castano [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2001. – V.36, №6.– P. 535-542.
165. Okamoto T. Optical and electrical characterizations of highly efficient CdTe thin film solar cells / T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai // *Thin Solid Films*. –2001.– V.387.– P. 6-10.
166. Photoluminescence characterisation of ion implanted CdTe / D.P. Holliday, M.D.G. Potter, D.S. Boyle [et al.] // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2001. – V.668.– P. H1.8.1-H1.8.6.
167. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості / Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук. – Київ: Іван Федоров, 2000. – 198 с.
168. Study of defect levels in CdTe using thermoelectric effect spectroscopy /R.Soundararajan, K.G. Lynn, S. Awadallah [et al.] // *J. Electron. Mater.* – 2006. – V.35, №6. – P. 1333-1340.
169. Бабенцов В.Н. Фотолюминесценция рекристаллизованного наносекундным лазерным облучением теллурида кадмия / В.Н.Бабенцов, Н.И. Тарбаев // *ФТП*. – 1998. – Т.32, №1. – С. 32-35.
170. Gnatenko Y. P. Study of the correlation between structural and photoluminescence properties of cdse thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, A. S. Opanasyuk, M. M. Ivashchenko [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2014. — Том 26. — С. 663–668.

171. Garcia J. A. Annealing-induced changes in the electronic and structural properties of ZnTe substrates / J. A. Garcia, A. Remón, V. Muñoz[et al.] // Journal of Materials Research. — 2000. — Tom 15, №7. — C. 1612–1616.
172. Gnatenko Y. P. Photoluminescence and multiphonon resonant raman scattering in Ni- and Co-doped $Zn_{1-x}Mn_xTe$ crystals / Y. P. Gnatenko, O. A. Shigil'chev, E. Rutkovskii[et al.] // Physics of the Solid State. — 1998. — Tom 40, №4. — C. 564–568.
173. Furyer M. S. Study of the photoluminescence and photoelectric properties of $Pb_{1-x}Cd_xS_2$ alloys / M. S. Furyer, P. A. Skubenko, P. M. Bukivskij[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2010. — Tom 108, №10. — C. 103711.
174. Gnatenko Y. P. Photoluminescence and photoelectric properties of CdTe crystals doped with er atoms / Y. P. Gnatenko, M. S. Furyer, A. P. Bukivskii [et al.] // Journal of Luminescence. — 2015. — Tom 160. — C. 258–261.
175. Ouadjaout D. Localized excitons in II-VI semiconductor alloys: density-of-states model and photoluminescence line-shape analysis / D. Ouadjaout, Y. Marfaing // Physical Review B. — 1990. — Tom 41, №17. — C. 12096–12105.
176. Suslina L. G. Localized excitons and energy transfer in $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solutions / L. G. Suslina, D. L. Fedorov, A. G. Areshkin, V. G. Melekhin // Solid State Communications. — 1985. — Tom 55, №4. — C. 345–349.
177. Baranovski S. B. Smearing of band edges in solid solutions / S. B. Baranovski, A. L. Efros // Fiz. Techn. Semic. — 1978. — Tom 12. — C. 2233.
178. Cohen E. Fluorescence line narrowing, localized exciton states, and spectral diffusion in the mixed semiconductor CdS_xSe_{1-x} / E. Cohen, M. D. Sturge // Physical Review B. — 1982. — Tom 25, №6. — C. 3828–3840.
179. Kanehisa M. A. Effect of disorder on exciton binding in semiconductor alloys / M. A. Kanehisa, R. J. Elliott // Physical Review B. — 1987. — Tom 35, №5. — C. 2228–2236.
180. Schieber M. Study of impurity segregation, crystallinity, and detector

- performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals / M. Schieber, T. E. Schlesinger, R. B. James[et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — Tom 237–239, №1–4 III. — C. 2082–2090.
181. Medvid A. Properties of nanocones formed on a surface of semiconductors by laser radiation: quantum confinement effect of electrons, phonons, and excitons. / A. Medvid, P. Onufrijevs, A. Mychko // *Nanoscale research letters*. — 2011. — Tom 6, №1. — C. 582.
182. Fiederle M. State of the art of (cd,zn)te as gamma detector / M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt[et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1999. — Tom 197, №3. — C. 635–640.
183. Figueroa J. M. Influence of cd vacancies on the photoluminescence of CdTe / J. M. Figueroa, F. Sanchez-Sinencio, J. G. Mendoza-Alvarez[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1986. — Tom 60, №1. — C. 452.
184. Gnatenko Y. P. Photoluminescence of high optical quality cdse thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, I. O. Faryna[et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2014. — Tom 146. — C. 174–177.
185. Triboulet R. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications / R. Triboulet, P. Siffert. — Amsterdam : Elsevier, 2010.
186. Takahashi J. Growth of Cd_{1-x}Zn_xTe(x=0,04) films by hot-wall method and its evaluation / J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi, T. Shoji // *Journal of Crystal Growth*. — 2004. — Tom 269, №2–4. — C. 419–424.
187. Molva E. Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. general trends / E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar[et al.] // *Physical Review B*. — 1984. — Tom 30, №6. — C. 3344–3354.
188. Francou J. M. Shallow donors in CdTe / J. M. Francou, K. Saminadayar, J. L. Pautrat // *Physical Review B*. — 1990. — Tom 41, №17. — C. 12035–12046.
189. Castaldini A. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe / A. Castaldini,

- A. Cavallini, B. Fraboni[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1998. — Tom 83, №4. — C. 2121.
190. Seto S. Defect-induced emission band in CdTe / S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda, K. Matsuura // *Journal of Crystal Growth*. — 1994. — Tom 138, №1–4. — C. 346–351.
191. Hildebrandt S. Localization of γ luminescence at glide dislocations in cadmium telluride / S. Hildebrandt, H. Uniewski, J. Schreiber, H. S. Leipner // *Journal de Physique III*. — 1997. — Tom 7, №7. — C. 1505–1514.
192. Babentsov V. Characterization of compensation and trapping in CdTe and CdZnTe: recent advances / V. Babentsov, J. Franc, P. Höschl[et al.] // *Crystal Research and Technology*. — 2009. — Tom 44, №10. — C. 1054–1058.
193. Aguilar Hernandez J. Analysis of the 1.55 eV PL band of CdTe polycrystalline films / J. Aguilar Hernandez, M. Cardenas Garcia, G. Contreras Puente[et al.] // *Materials Science and Engineering B*. — 2003. — Tom 102, №1–3. — C. 203–206.
194. Gnatenko Y. P. Low-temperature photoluminescence of II–VI films obtained by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, A. S. Opanasyuk[et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2012. — Tom 132, №11. — C. 2885–2888.
195. Olego D. J. Compositional dependence of the Raman frequencies and line shapes of Cd_{1-x}Zn_xTe determined with films grown by molecular-beam epitaxy / D. J. Olego, P. M. Raccah, J. P. Faurie // *Physical Review*. — 1986. — Tom 33, №6. — C. 8–11.
196. Scott J. F. Resonant Raman effect in semiconductors / J. F. Scott, R. C. C. Leite, T. C. Damen // *Physical Review*. — 1969. — Tom 188, №3. — C. 1285–1290.
197. Aydinli A. Polycrystalline Cd_{1-x}Zn_xTe thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente, A. Mason // *Solid State Communications*. — 1991. — Tom 80, №7. — C. 465–468.
198. Nam D. Raman investigation on thin and thick CdTe films obtained by close

- spaced vacuum sublimation technique / D. Nam, H. Cheong, A. S. Opanasyuk [et al.] // *Physica Status Solidi (C)*. — 2014. — Tom 4. — C. 1–4.
199. Feng Z. C. Outgoing multiphonon resonant raman scattering and luminescence near the $e_0 + \delta_0$ gap in epitaxial CdTe films / Z. C. Feng, S. Perkowitz, J. M. Wrobel, J. J. Dubowski // *Physical Review B*. — 1989. — Tom 39, №17. — C. 12997–13000.
200. Adachi S. Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi. — John Wiley & Sons, 2005. — ISBN 0470090332.
201. Wu Y. L. Synchrotron radiation X-ray absorption fine-structure and raman studies on CdZnTe ternary alloys / Y. L. Wu, Y.-T. Chen, Z. C. Feng [et al.] // *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI*. — 2009. — Tom 7449, №1. — C. 74490Q–11.
202. Amirtharaj P. M. Raman scattering study of the properties and removal of excess Te on CdTe surfaces / P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak // *Applied Physics Letters*. — 1984. — Tom 45, №7. — C. 789.
203. Levy M. Characterization of CdTe substrates and mocvd $Cd_{1-x}Zn_xTe$ epilayers / M. Levy, N. Amir, E. Khanin[et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1999. — Tom 197, №3. — C. 626–629.
204. Hawkins S. a. Light-induced tellurium enrichment on CdZnTe crystal surfaces detected by raman spectroscopy / S. A. Hawkins, E. Villa-Aleman, M. C. Duff[et al.] // *Journal of Electronic Materials*. — 2008. — Tom 37, №9. — C. 1438–1443.
205. Teague L. C. Afm characterization of raman laser-induced damage on CdZnTe crystal surfaces / L. C. Teague, S. A. Hawkins, M. C. Duff[et al.] // *Journal of Electronic Materials*. — 2009. — Tom 38, №8. — C. 1522–1527.
206. Perkowitz S. Optical phonons in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / S. Perkowitz, L. S. Kim, Z. C. Feng, P. Becla // *Physical Review B*. — 1990. — Tom 42, №2. — C. 1455–1457.
207. Olego D. J. Optoelectronic properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ films grown by molecular beam epitaxy on gaas substrates / D. J. Olego, J. P. Faurie,

- S. Sivananthan, P. M. Raccah // *Applied Physics Letters*. — 1985. — Tom 47, №11. — C. 1172–1174.
208. R. Triboulet P. S. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nanostructures, crystal growth, surfaces and applications: crystal growth, surfaces and applications / P. S. R. Triboulet, R. Triboulet, P. Siffert. — Amsterdam : Elsevier, 2010. — ISBN 9780080464091.
209. Perkowitz S. Optical phonons in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / S. Perkowitz, L. S. Kim, Z. C. Feng // *Physical Review B*. — 1990. — Tom 42, №2. — C. 20–22.
210. Talwar D. N. Impurity-induced phonon disordering in CdZnTe ternary alloys / D. N. Talwar, Z. C. Feng, P. Becla // *Physical Review B*. — 1993. — Tom 48, №23. — C. 17064–17071.
211. Aydinli A. Polycrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente // *Solid State Communications*. — 1991. — Tom 80, №7. — C. 5–8.
212. Irwin J. C. Raman scattering in ZnTe / J. C. Irwin, J. Lacombe // *Journal of Applied Physics*. — 1970. — Tom 41, №4. — C. 1444–1450.
213. Jain M. (ed.). II-VI semiconductor compounds. – World Scientific, 1993.
214. Cerdeira F. et al. Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond-and zinc-blende-type semiconductors // *Physical Review B*. – 1972. – T. 5. – №. 2. – C. 580.
215. Kosyak V. Composition dependence of structural and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick films obtained by the close-spaced sublimation / V. Kosyak, Y. Znamenshchykov, A. Čerškus[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Tom 682. — C. 543–551.
216. Talwar D. N., Feng Z. C., Becla P. Impurity-induced phonon disordering in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ternary alloys // *Physical Review B*. – 1993. – T. 48. – №. 23. – C. 17064.
217. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.

218. Structural, optical, magnetic and electrical properties of dilute magnetic semiconductor $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / S.A. Gad, M. Boshta, A.M. Moustafa [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2011. – V.13. – P. 23-29.
219. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения /Ф.Вейнберг.– Москва: Мир, 1973. – 427 с.
220. Optical characteristics and composition of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films obtained by the close spaced sublimation technique / V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, P.V. Koval, P.M. Fochuk, V.V. Starikov // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2011. – V.3, №2. – P.48-58.
221. Caricato A. P. et al. Pulsed laser deposition of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ thin films // *Thin Solid Films*. – 2003. – T. 433. – №. 1. – С. 45-49.
222. Caraman I., Rusu G. I., Leontie L. Fundamental absorption edge in thin films of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ solid solutions // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2006. – T. 8. – №. 3. – С. 927.
223. Banerjee P., Ghosh B. Optical and electronic properties of nano- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ alloy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2008. – T. 69. – №. 11. – С. 2670-2673.
224. Kim K. H. et al. Energy-gap dependence on the Mn mole fraction and temperature in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystal // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – T. 106. – №. 2. – С. 023706.
225. Morozova N. K. et al. Specific features of luminescence spectra of ZnS: O and ZnS: Cu (O) crystals in the context of the band anticrossing theory // *Semiconductors*. – 2008. – T. 42. – №. 9. – С. 1023-1029.
226. Morozova N. K. et al. The effect of oxygen on the ZnS electronic energy-band structure // *Semiconductors*. – 2005. – T. 39. – №. 5. – С. 485-492.
227. Owens A., Peacock A. Compound semiconductor radiation detectors // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2004. – T. 531. – №. 1. – С. 18-37.
228. Kosyachenko L. A. et al. $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ a material for X-and γ -ray detectors //

- Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2010. – T. 1. – №. 7. – C. 74-80.
229. Mycielski A. et al. Applications of II–VI semimagnetic semiconductors //Journal of alloys and compounds. – 2006. – T. 423. – №. 1. – C. 163-168.
230. Trivedi S. B. et al. Crystal growth technology of binary and ternary II–VI semiconductors for photonic applications //Journal of Crystal Growth. – 2008. – T. 310. – №. 6. – C. 1099-1106.
231. Liang X. Y. et al. Metal/semiconductor contacts for schottky and photoconductive CdZnTe detector //Physics Procedia. – 2012. – T. 32. – C. 545-550.
232. Kang S. et al. Feasibility study of direct-conversion x-ray detection using cadmium zinc telluride films // Journal of Instrumentation. – 2012. – T. 7. – №. 01. – C. C01010.
233. Takahashi J. et al. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \sim 0.04$) films by hot-wall method and its evaluation // Journal of crystal growth. – 2004. – T. 269. – №. 2. – C. 419-424.
234. Du Y. et al. Temporal response of CZT detectors under intense irradiation //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2003. – T. 50. – №. 4. – C. 1031-1035.
235. Prokesch M., Bale D. S., Szeles C. Fast high-flux response of CdZnTe x-ray detectors by optical manipulation of deep level defect occupations //IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – T. 57. – №. 4. – C. 2397-2399.
236. Erickson J. C. et al. Time of flight experimental studies of CdZnTe radiation detectors //Journal of Electronic Materials. – 2000. – T. 29. – №. 6. – C. 699-703.
237. V.V. Serdiuk, G.G. Chemeresiuk, Photoelectric processes in semiconductors, High school, Odessa, 1982.
238. Gul R. et al. Point defect characterization in CdZnTe //Nuclear Science Symposium Conference Record, 2008. NSS'08. IEEE. – IEEE, 2008. – C. 222-226.

239. Rejhon M. et al. Analysis of trapping and de-trapping in CdZnTe detectors by Pockels effect //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – Т. 49. – №. 37. – С. 375101.
240. Szeles C. et al. Trapping properties of cadmium vacancies in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ // Physical Review B. – 1997. – Т. 55. – №. 11. – С. 6945.
241. Gul R. et al. Defect Measurements in CdZnTe Detectors Using I-DLTS, TCT, IV, CV and γ -ray Spectroscopy //Proc. of SPIE Vol. – 2008. – Т. 7079. – С. 70790U-1.
242. Awadalla S. A. et al. Evidence for dislocations or related defects present in CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Crystals //Proc. SPIE. – 2001. – Т. 4507. – С. 264-272.
243. Tang L. H. Photon- Capture Cross Section by Electrons at the Impurity Center of a ZnSe: Cu Photoconductor //Journal of Applied Physics. – 1971. – Т. 42. – №. 10. – С. 4101-4102.
244. Ламперт М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк. – Москва: Мир, 1973. – 222 с.
245. Као К. Перенос электронов в твердых телах. Т.1 / К. Као, В. Хуанг. – Москва: Мир, 1984. – 352 с.
246. Колесниченко К.Л. ТОПЗ в полупроводниковой керамике титаната бария с различным содержанием донорной добавки / К.Л. Колесниченко, Б.К.Черный, Т.М. Федорова // УФЖ. – 1982.– Т.27, №2.– С. 272-273.
247. Orton J.W. On the analysis of space-charge-limited-current-voltage characteristics and the density of states in amorphous silicon / J.W. Orton //Phil. Mag. – 1984.– V. B49, №1.– P. L1-L7.
248. Аскеров И.М. Инжекционные токи в смешаннослойных монокристаллах $Ga_{0.5}In_{1.5}S_3$ / И.М. Аскеров, Ф.Ю. Асадов // ФТП. – 1997. – Т.31, №8. – С.1011-1012.
249. Injection currents in lamellar crystals of gallium telluride / R.S. Madatov, Т.В.Тадиев, I.A. Gabulov [et al.] // Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectron. – 2003. – V.6, №3. – P. 278-281.
250. Singh S.P. Space charge limited conduction in $\alpha-Se_{90}Ge_{10-x}In_x$ thin films /

- S.P.Singh // *Chalc. Lett.* – 2004. – V.1, №8. – P. 105-109.
251. Шалимова К.В. Физика полупроводников / К.В. Шалимова. – Москва: Энергия, 1976. – 416 с.
252. Епифанов Г.И. Твердотельная электроника / Г.И. Епифанов, Ю.А. Мома. – Москва: Высшая школа, 1986.– 304 с.
253. Зюганов А.И. Инжекционно-контактные явления в полупроводниках / А.И. Зюганов, С.В. Свечников. – Киев: Наукова думка, 1981. – 256 с.
254. Oranasyuk A. S., Protsenko I. Y., Tirkusova N. V. Some features of distribution reconstruction in studying deep states by the method of injection spectroscopy // *Zhurnal fizichnykh doslidzhen.* – 2000. – Т. 4. – №. 2. – С. 208-215.
255. Kosyak V. V. et al. Calculation of point defects ensemble in CdTe films considering transport phenomenon in gas phase // *Radiation Measurements.* – 2007. – Т. 42. – №. 4. – С. 855-858.
256. On the electronic transport and optical properties of ZnTe thin films / G.I.Rusu, P. Prepelita, N. Apetroaei [et al.] // *J. Opt. Electr. Adv. Mat.* – 2005. – V. 7, №. 2. – P. 829-835.
257. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент / А.Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
258. Симашкевич А.В. Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений A_2B_6 / А.В. Симашкевич.– Кишинев: Штиинца, 1980. – 156 с.
259. Опанасюк А.С. Инжекционная спектроскопия глубоких ловушечных центров в полупроводниковых тонких пленках / А.С. Опанасюк, А.П. Чекалов // *Вестник Сумского государственного университета.* – 1994. – №1.– С. 29-35.
260. Самосогласованный дифференциальный метод инжекционной спектроскопии глубоких ловушек в полуизолирующих материалах / А.Н.Бобров, А.С. Опанасюк, Н.В. Тиркусова [та ін.] // *Вісник Сумського державного університету.* – 1997. – №1(7). – С. 131-138.
261. Метод інжекційної спектроскопії для вивчення глибоких центрів у

- плівках телуриду кадмію / В.А. Любчак, А.С. Опанасюк, Н.В. Тиркусова [та ін.] // УФЖ. – 1999. – Т.44, №6. – С. 741-747.
262. Annealing studies of electrodeposited zinc telluride thin films / T. Mahalingam, V.S. John, S. Rajendran [et al.] // Surf. Coat. Techn. – 2002. – V. 155. – P. 245-249.
263. Structural and electrical properties of evaporated ZnTe thin films / A.A. Ibrahim, N.Z. El-Sayed, M.A. Kaid [et al.] // Vacuum. – 2004. – V. 75. – P. 189-194.
264. Conduction studies on ZnTe thin films / R. Amutha, A. Subbarayan, R. Sathyamoorthy [et al.] // J. New Mat. Elect. Syst. – 2007. – V. 10. – P. 27-31.
265. Садофьев Ю.Г. Спектры глубоких уровней в слоях ZnTe:Cr²⁺, полученных эпитаксией из молекулярных пучков / Ю.Г. Садофьев, М.В. Коршков // ФТП. – 2002. – Т.36, В.5. – С. 525-527.
266. Hossain M.S. Temperature effect on the electrical properties of undoped and vanadium-doped ZnTe thin films / M.S. Hossain, R. Islam, K. A. Khan // Renew. Energ. – 2008. – V. 33, № 4. – P. 642-647.
267. The structural phase transition and mechanism of abnormal temperature dependence of conductivity in ZnTe:Cu polycrystalline thin films / J. Zhang, L. Feng, W. Cai [at al.] // Thin Solid Films. – 2002. – V. 414. – P. 113-118.
268. The structural, optical, and electrical properties of vacuum evaporated Cu-doped ZnTe polycrystalline thin films / L. Feng, D. Mao, J. Tang [at al.] // J. Electron. Mater. – 1996. – V. 25. – P. 1422-1427.
269. Bellakhder H. Study of ZnTe thin films deposited by RF sputtering / H. Bellakhder, A. Outzourhit, E.L. Ameziane // Thin Solid Films. – 2001. – V. 382. – P. 30-33.
270. Properties of CdTe thin films prepared by hot-wall epitaxy / Y. Bilevych, A.I. Boka, L.O. Darchuk [et al.] // Semicond. Phys. Quant. Electr. – 2004. – V. 7, № 2. – P. 129-132.
271. Effect of precursors stoichiometry on morphology, crystallinity and electrical

- properties of ZnTe epilayers grown on (100) GaAs by MOVPE / P. Paiano, P.Prete, N. Lovergine [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2005. – V. 40, № 10. – P. 1011-1017.
272. Analysis of SCLC curves by a new direct method / C. Manfredotti, C.de Blasi, S. Galassini [et al.] // *phys. status solidi A.* – 1976. – V. 36, №2. – P.569-577.
273. Nespurek S. A differential method of analysis of steady-state space-charge-limited currents: an extension / S. Nespurek, J. Sworakowski // *phys. status solidi A.* – 1978. – V. 49. – P. 149-152.
274. Nespurek S. Use of space-charge-limited current measurement to determine of properties of energetic distributions of bulk traps / S. Nespurek, J.Sworakowski // *J. Appl. Phys.* – 1980. – V. 51, №4. – P. 2098-2102.
275. Wei S.H. First-principles study of doping limits of CdTe / S.H. Wei, S.B.Zhang // *phys. status solidi A.* – 2002. – V.229, №1. – P. 305-310.
276. Wei S.H. Chemical trends of defect formation and doping limit in II–VI semiconductor: The case of CdTe / S.H. Wei, S.B. Zhang // *Phys. Rev. B.* – 2002.–V.66.– P. 1-10.
277. Study of Te inclusions in CdMnTe crystals for nuclear detector applications/ O.S. Babalola, A.E. Bolotnikov, M. Groza [et al.] // *Journal of Crystal Growth.* – 2009. – V.311. – P. 3702–3707.
278. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства /Н.К.Морозова, В.А. Кузнецов. – Москва: Наука, 1987. – 200 с.
279. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
280. Berding M.A. Vacancy formation energies in II–VI semiconductor / M.A.Berding, A. Sher, A.B. Chen // *J.Vac. Sci. Technol.* –1987.–V.A.5, №5. – P.3009-3013.
281. Berding M.A. Defects in ZnTe, CdTe and HgTe: Total energy calculations /M.A. Berding, M. Schilfgaarde, A. Sher // *J.Vac. Sci. Technol.* – 1990. – V.A8, №2. – P.1103-1107.

282. Berding M.A. Native defects in CdTe / M.A. Berding // Phys. Rev. B. – 1999. – V.60, №12. – P. 8943-8950.
283. Berding M.A. Annealing conditions for intrinsic CdTe / M.A. Berding // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V.74, №4. – P. 552-554.
284. Wei S.H. First-principles study of doping limits of CdTe / S.H. Wei, S.B.Zhang // phys. status solidi A. – 2002. – V.229, №1. – P. 305-310.
285. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния //Пер. с нем. и англ. Под ред ВМ Аграновича. М Наука. – 1985. – Т. 184.
286. Палатник Л.С. Материаловедение в микроэлектронике / Л.С. Палатник, В.К. Сорокин. – Москва: Энергия, 1977. – 280 с.
287. Drabold D.A. Theory of defects in semiconductors / D.A. Drabold, S.K.Estreicher. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 295 p.
288. Berding M.A. First-principles calculation of native defect densities in Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te / M.A. Berding, M. Schilfgaard, A. Sher // Phys. Rev. B. – 1994. – V.50, №3. – P. 1519-1534.
289. Fochuk P. High-temperature point defect equilibrium in CdTe modelling /P.Fochuk, O. Korovyanko, O. Panchuk // J. Cryst. Growth. – 1999. – V. 197, №3. – P. 603-606.
290. Fochuk P. Experimental identification of the point defects/ P. Fochuk, O.Panchuk // CdTe and related compounds: physics, defects, hetero- and nano-structure, crystal growth, surfaces and applications. [R. Triboulet, P.Siffert]. – Netherlands: Elsevier, 2010. – P. 292-362.
291. Standard of international organization for standardization ISO 9845-1:1992. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1,5.
292. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors / S. Adachi. – Berlin: Kluwer Academic Publishers. – 2004. – 656 p.
293. Green M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 50) //Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2017. – Т. 25. – №. 7. – С. 668.

294. Geisthardt R. M., Topič M., Sites J. R. Status and potential of CdTe solar-cell efficiency //IEEE Journal of photovoltaics. – 2015. – Т. 5. – №. 4. – С. 1217.
295. Owens A. Compound semiconductor radiation detectors/ A. Owens, A.Peacock // Nucl. Instrum. Methods. – 2004. – V. 531. – P. 18-37.
296. Берченко Н.Н. Справочные таблицы / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Середин. – Москва: Воениздат, 1982. – 208 с.
297. Комарь В.К. Монокристаллы группы А2В6. Выращивание, свойства, применение/ В.К. Комарь, В.М. Пузиков. – Харьков: Институт монокристаллов, 2002. – 244 с.
298. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors. V.3. II–VI compound Semiconductors / S. Adachi. – New York, Boston: Kluwer Academic publishers, 2004. – 1472 p.
299. Adachi S. Properties of group – IV, III–V and II–VI semiconductors / S.Adachi. – New York: John Wiley & Sons, 2005. – 387 p.
300. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент /А.Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
301. Блад П. Методы измерений электрических свойств полупроводников /П.Блад, Дж. В. Ортон // Зарубежная радиоэлектроника. – 1981. – №2.– С.3-49.
302. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений А₂В₆ / И.П.Калинкин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. – 311 с.
303. Сердюк В.В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках /В.В.Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. – Одесса: Вища школа. Главное издательство, 1982. – 151 с.
304. Павлов А.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / А.П. Павлов. – Москва: Высшая школа, 1987.– 239 с.
305. Симашкевич А.В. Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений А2В6 / А.В. Симашкевич.– Кишинев: Штиинца, 1980. – 156 с.

306. Growth kinetics and stoichiometry of ZnS films / D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S. Duvanov [et al.] // Solid State Sci. – 2011. –V. 13. – P. 1068-1071.
307. Kasap S. The springer handbook of electronic and photonic materials /S.Kasap, P. Capper. – Berlin: Springer, 2007. – 1406 p.