

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Колесник Максим Миколайович

УДК 538.975 (043.3)

**СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЛІВОК ZnTe ТА ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ ZnTe/CdTe**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2010

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник – кандидат фізико-математичних наук, доцент
Опанасюк Анатолій Сергійович,
докторант кафедри прикладної фізики Сумського державного університету.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Рогачова Олена Іванівна,
професор кафедри теоретичної та експериментальної фізики Національного технічного університету «ХП» (м. Харків);

доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
професор кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету (м. Суми).

Захист відбудеться "05" березня 2010 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету.

Автореферат розісланий "___" лютого 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради _____ О.А. Борисенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В останні роки значно зріс інтерес до вивчення фізичних властивостей плівок ZnTe. Це пов'язано з тим що цей матеріал може бути використаний як базовий шар електродіодних сонячних елементів, інжекційних фотоприймачів, які мають високу чутливість у спектральному діапазоні від ультрафіолету до інфрачервоної області, вікон плівкових фотоелектричних перетворювачів на основі гетеропереходів (ГП) $p\text{-ZnTe}-n\text{-CdTe}$ та $p\text{-ZnTe} - n\text{-Zn}_x\text{Fe}_y\text{S}$ та ін. Важливим з екологічної точки зору є те, що цей напівпровідник не містить у своєму складі важкого металу – кадмію. Завдяки низькій спорідненості з електроном та малому розриву валентних зон з телуридом кадмію, ZnTe може бути ідеальним перехідним шаром між $p\text{-CdTe}$ і металічним контактом. Такі особливості обумовили використання плівок ZnTe як низькоомного контакту до телуриду кадмію у високоефективних і довговічних полікристалічних перетворювачах сонячної енергії на основі ГП $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ та деяких інших.

Крім цього телурид цинку перспективний матеріал для виготовлення емісійних діодів і лазерів, що працюють у зеленій області спектру, фотодетекторів, террагерцових приладів, тощо.

У більшості випадків до структури тонких плівок сполук A_2B_6 придатних для використання у різноманітних приладах пред'являються жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну стовпчасту структуру з низьким рівнем мікро- і макронапружень, дефектів пакування (ДП), двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією. Однак велика кількість досліджень, присвячених вивченню структурних та електрофізичних властивостей таких плівок свідчить, що конденсатам халькогенідів властиві специфічні особливості, запобігання або усунення яких являє собою складну технологічну проблему. До них відносяться: співіснування двох поліморфних модифікацій сполуки (сфалерит та вюрцит), шарувата морфологія кристалічних зерен, коли відбувається чередування пластин кубічної і гексагональної фаз, висока концентрація двійників та ДП, високий рівень макро- і мікродеформацій, схильність до утворення аномальних аксіальних текстур та ін. Ці структурні і субструктурні особливості плівок халькогенідів в кінцевому результаті визначають оптичні та електрофізичні характеристики конденсатів, а отже експлуатаційні властивості приладів на їх основі.

Таким чином, проблеми, пов'язані з розробленням фізичних основ керування структурно-чутливими властивостями вакуумних конденсатів ZnTe, оптимізацією їх структурних, субструктурних, електрофізичних та оптичних характеристик, вивченням ансамблю дефектів матеріалу є актуальними.

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

випромінювання» та у рамках підтеми «Дослідження структурних, оптичних, електрофізичних характеристик нових буферних шарів тонкоплівкових сонячних елементів на основі телуриду кадмію» у держбюджетній темі № 0109U001387 (2009-2011 рр.) Міністерства освіти і науки України.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні загальних закономірностей впливу на електрофізичні та оптичні властивості плівок ZnTe, отриманих методом квазізамкненого об'єму (КЗО), їх елементного складу і структурно-фазового стану, виготовленні та дослідженні гетеросистем CdTe/ZnTe на основі структурно досконалих шарів халькогеніду.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі наукові задачі:

- провести комплексне дослідження структурних і субструктурних характеристик, фазового та елементного складу полікристалічних плівок ZnTe, нанесених методом КЗО залежно від фізико-технологічних умов їх отримання;
- встановити вплив особливостей структурно-фазового стану плівкових зразків на їх електрофізичні та оптичні властивості, для чого вивчити останні;
- провести дослідження ансамблю точкових дефектів у плівках як основного чинника, що визначає їх електрофізичні характеристики, та визначити параметри локалізованих станів (глибину залягання та концентрацію) цих дефектів різними методами, в тому числі методом аналізу вольт-амперних характеристик (ВАХ), у режимі струмів, обмежених просторовим зарядом (СОПЗ);
- з'ясувати вплив просторової неоднорідності плівок на точність визначення параметрів локалізованих станів (ЛС) цим методом;
- визначити фізико-технологічні умови (температуру випарника T_e та підкладки T_s) нанесення структурно досконалих плівок ZnTe з контрольованими властивостями, придатних для приладового використання;
- на основі конденсатів, нанесених у оптимальних умовах, отримати гетеросистеми ZnTe-CdTe, перспективні при створенні фотодетекторів та сонячних елементів;
- провести комплексне дослідження структурних та субструктурних характеристик шарів ZnTe у цих гетеросистемах;
- вивчити механізми струмопроходження у ГП p -ZnTe/ n -CdTe, отриманих при різних фізико-технологічних режимах нанесення плівок телуриду цинку, та виявити умови утворення твердих розчинів на межі поділу матеріалів, які компенсують неузгодженість параметрів ґраток компонентів гетеросистеми.

Об'єкт дослідження - процеси структуроутворення у плівках ZnTe, одержаних методом КЗО на неорієнтованих підкладках і підшарах CdTe, їх вплив на електрофізичні та оптичні характеристики вакуумних конденсатів, ансамбль точкових дефектів матеріалу.

Предмет досліджень - структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні властивості вакуумних конденсатів ZnTe і гетеросистем ZnTe-CdTe нанесених у квазірівноважних умовах.

Відповідно до поставлених задач використовувались такі *методи отримання та дослідження* зразків: конденсація плівок у КЗО, оптична та растрова мікроскопія, фрактографія, рентгеноструктурний аналіз, спектрофотометрія, фотолюмінесцентні дослідження, вимірювання темнових ВАХ та залежностей провідність (σ) – температура, метод інжекційної спектроскопії (IC), моделювання ВАХ СОПЗ у випадку однорідного та неоднорідного просторового розподілу ЛС.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Уперше проведено комплексне дослідження морфології поверхні, елементного складу, структурних (розмір зерна, текстура, фазовий склад) та субструктурних (рівень мікронапружень, розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), концентрація ДП, густина дислокацій на межах та в об'ємі субзерен) особливостей плівок ZnTe залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації. При цьому встановлено, що:

- механізми збільшення розмірів ОКР та зменшення рівня мікрореформацій у конденсатах у широкому інтервалі температур мають активаційний характер з енергією $\Delta E_1=0,02$ eV та $\Delta E_2=0,11$ eV;

- зі зростанням температури підкладки повна густина дислокацій ρ та концентрація ДП α' у плівках ZnTe практично монотонно зменшується від $\rho = 21,4 \cdot 10^{13}$ лін/м² ($T_s = 323$ К) до $\rho = 7,8 \cdot 10^{13}$ лін/м² ($T_s = 773$ К) та від $\alpha' = 0,67\%$ до $\alpha' = 0,04\%$.

2. Встановлено фізико-технологічні умови отримання високотекстурованих однофазних конденсатів сполуки з низьким рівнем мікрореформацій, малою концентрацією ДП та дислокацій в об'ємі стовпчастих зерен ($T_e = 973$ К, $T_s = 523-773$ К), придатних для приладового використання.

3. Досліджені оптичні, електрофізичні характеристики плівок ZnTe, нанесених методом КЗО, їх ансамбль точкових дефектів. Отримані спектральні залежності коефіцієнтів пропускання, заломлення та екстинкції плівок і розраховані значення $n_\infty = 2,43-2,60$, $k_\infty = 0,012-0,016$. З використанням методів аналізу ВАХ СОПЗ, σ - T -залежностей та люмінесцентних досліджень у забороненій зоні (ЗЗ) полікристалічного матеріалу виявлені ЛС з енергіями залягання: $E_{i1} = 0,05$ eV; $E_{i2} = (0,14-0,15)$ eV; $E_{i3} = (0,20-0,21)$ eV; $E_{i4} = (0,32-0,34)$; $E_{i5} = (0,42-0,43)$ eV; $E_{i6} = (0,51-0,52)$ eV; $E_{i7} = (0,57-0,58)$ eV; $E_{i8} = (0,69-0,70)$ eV і концентраціями $N_i = (10^{13}-10^{15})$ см⁻³. З використанням літературних даних проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам.

4. Уперше досліджено вплив просторової неоднорідності конденсатів ZnTe чи споріднених матеріалів за товщиною та наявності приповерхневих станів, розміщених на одній або обох межах поділу з металічним контактом чи іншим напівпровідником, на точність визначення параметрів ЛС у напівпровіднику методом аналізу їх ВАХ СОПЗ:

- встановлено, що просторова неоднорідність матеріалу та наявність приповерхневих станів може призводити до асиметрії ВАХ СОПЗ в області високих напруг зміщення, навіть у випадку дослідження симетричних структур

метал-напівпровідник-метал;

- проведені розрахунки корегувальних коефіцієнтів δ_1 та δ_2 , що враховують просторову неоднорідність матеріалу, показали, що максимальна похибка визначення енергії залягання пасток (E_i) методом ВАХ СОПЗ при ігноруванні цього факту не перевищує 15 %, в той же час похибка у визначенні концентрації ЛС N_i може сягати 1-3 порядки за величиною. Це може призвести до неправильної інтерпретації експериментальних даних, отриманих зазначеним методом;

- з використанням результатів моделювання проведено корегування результатів визначення параметрів ЛС точкових дефектів у плівках ZnTe.

5. При оптимальних фізико-технологічних умовах ($T_e=973$ К, $T_s=523-623$ К для ZnTe та $T_e = 923$ К, $T_s = 823$ К для CdTe) конденсації напівпровідникових шарів отримані гетеросистеми ZnTe/CdTe. При цьому встановлено, що:

- у випадку нанесення плівок ZnTe на підшар CdTe при низьких температурах підкладки $T_s < 573$ К вплив цього підшару на структурні та субструктурні характеристики плівок ZnTe неістотній;

- при підвищенні температури конденсації до $T_s = 623$ К відбувається гетероепітаксiale наростання шару ZnTe на підшарі CdTe у межах кристалітів останнього, що приводить до збільшення розміру зерен та ОКР у плівках ZnTe, покращення досконалості їх текстури, збільшення періоду ґратки матеріалу в площині (111);

- при підвищенні температури нанесення плівок ZnTe тунельний механізм струмоперенесення через ГП $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ змінюється на емісійно-рекомбінаційний, який є характерним для систем з більш досконалою межею поділу матеріалів. Визначені основні параметри, що характеризують механізми струмоперенесення у структурах.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані у роботі результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Нова інформація про кристалічну структуру та субструктуру, хімічний склад, морфологію поверхні плівок ZnTe, їх оптичні та електрофізичні характеристики, спектр ЛС залежно від фізико-технологічних умов конденсації сприяє подальшому розвитку основ матеріалознавства бінарних сполук A_2B_6 і може бути використана для пояснення і прогнозування властивостей конденсатів та гетеросистем на їх основі.

Особистий внесок дисертанта полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, що стосуються дисертаційного дослідження. Постановлення мети і задачі дослідження, вибір експериментальних та теоретичних методик, обговорення отриманих результатів проводилося разом із науковим керівником. Автор особисто одержував полікристалічні плівки телуриду цинку для проведення структурних та електрофізичних досліджень, виготовляв ГП на основі конденсатів ZnTe, вимірював ВАХ та залежності провідність-температура, вивчав оптичні властивості одношарових структур, а також здійснював обробку отриманих результатів. Дисертант розробив алгоритми і склав відповідні програми для з'ясування впливу просторової неоднорідності

зразків на точність визначення параметрів ЛС у плівках ZnTe методом аналізу ВАХ СОПЗ. Дослідження структурних характеристик плівок рентгенівським методом проводилося за допомогою та консультації ст. наукового співробітника ПФ НАНУ Данильченка С.М. Обробка ВАХ СОПЗ методом ІС проводилася разом з доцентом кафедри інформатики СумДУ Тиркусовою Н.В. Люмінесцентні дослідження виконувалися за допомогою та при консультації співробітника ІФ НАНУ професора Гнатенка Ю.П. Особисто автором підготовлені статті [3, 7, 9] та тези доповідей [11, 14, 16]. Статті [1, 2, 4-6, 8] і тези [10, 12, 13, 15, 17] написано у співавторстві.

Основна частина результатів представлялася автором на наукових конференціях та семінарах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях і семінарах: Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА (Львів, 2006 р., 2007 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», СЕМСТ (Одеса, 2006 р., 2008 р.); 6-th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (Lviv, Ukraine, 2006); Конференції молодих вчених і аспірантів “ІЕФ” (Ужгород, 2007 р., 2009 р.); XI Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, МКФТТП (Івано-Франківськ, 2007 р.); III Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Одеса, 2007 р.); International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP) XII, (Berlin, Germany, 2007); 22-nd Nordic Semiconductor Meeting, NSM-22 (Stockholm, Sweden, 2007); 6-th International Conference on Inorganic Materials (Dresden, Germany, 2008); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2008” (Київ, 2008 р.); International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies” (Riga, Latvia, 2008), IV Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Запоріжжя, 2009 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані у 23 публікаціях, серед яких 9 статей у виданнях, що входять до переліку ВАК України. Назви основних 17 робіт наведені у списку опублікованих праць.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків та переліку літературних посилань. Дисертація викладена на 168 сторінках, містить 54 рисунків і 13 таблиць. Список використаних джерел складається із 200 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і основні задачі дослідження, визначений їх об’єкт та предмет, розкриті наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, визначено особистий внесок здобувача, наведені відомості про апробацію результатів та структуру дисертації.

Перший розділ «Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок телуриду цинку та ГП на їх основі» є літературним оглядом, і складається з чотирьох підрозділів. У *першому підрозділі* наведені основні фізичні властивості телуриду цинку та розглянуто його застосування в електроніці та геліотехніці. *Другий підрозділ* містить інформацію про структурні, електричні та оптичні характеристики плівок телуриду цинку, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі. Систематизовані основні результати досліджень різних авторів з визначення стехіометрії конденсатів, їх фазового складу, розмірів ОКР, рівня мікронапружень тощо. Крім того, наведені дані вивчення питомого опору, енергії активації провідності, темнових ВАХ зразків, ширини Σ та оптичних констант матеріалу. Відмічено, що плівки ZnTe отримані методом конденсації у КЗО, вивчені недостатньо, хоча цей метод широко використовується для отримання високоякісних шарів інших халькогенідів. У *третьому підрозділі* проведено огляд літератури з визначення параметрів ЛС у напівпровідниках методом аналізу їх ВАХ СОПЗ. Показано, що у наш час розроблено два підходи до такого аналізу: загально визначений, що базується на розв'язанні прямої задачі експерименту, та метод ІС. У першому випадку параметри ЛС із експериментальних ВАХ СОПЗ одержують шляхом їх порівняння з теоретичними кривими, розрахованими у припущенні, що у Σ напівпровідника наявні деякі модельні розподіли пасток носіїв заряду. Другий метод базується на розв'язанні зворотної задачі експерименту та дозволяє знайти функцію $h(E) = dN_i/dE$, яка описує енергетичний розподіл ЛС у Σ досліджуваних зразків, безпосередньо з експериментальних ВАХ шляхом їх диференціальної обробки. Відмічається, що при обох підходах до аналізу ВАХ, як правило, вважається, що просторовий розподіл ЛС у зразках є однорідним. Однак на межі розділу двошарових структур напівпровідник-метал та напівпровідник-напівпровідник, які є основним елементом більшості приладів електроніки, обов'язково наявні приповерхневі стани. Тому у цьому розділі розглянуті підходи, що дозволяють врахувати вплив просторової неоднорідності зразків на точність визначення параметрів ЛС, наявних у матеріалі. Наприкінці літературного огляду у *четвертому підрозділі* розглянуті властивості ГП ZnTe – інша сполука групи A_2B_6 . Показано, що гетероструктури ZnTe-CdTe є одними з найменш вивчених. Розглянуті основні механізми струмоперенесення через ГП та умови їх реалізації. Наведений вигляд ВАХ у випадку реалізації дифузійної, емісійної, емісійно-рекомбінаційної, тунельної та тунельно-рекомбінаційної моделей струмоперенесення. Показано, що цей механізм визначається невідповідністю параметрів кристалічної ґратки матеріалів та методом і режимами отримання ГП. Встановлено, що оскільки невідповідність сталих ґраток ZnTe і CdTe є великою для виготовлення ГП, в основному використовується низькотехнологічний метод твердофазних реакцій заміщення, який дозволяє отримати на межі розділу напівпровідників ряд твердих розчинів.

У **другому розділі** «Методика і техніка експерименту» наводиться інформація про методику отримання зразків, методи проведення досліджень їх

фазового та елементного складу, кристалічної структури і субструктури, електричних та оптичних властивостей, визначення параметрів ЛС у матеріалі.

Шари ZnTe, які вивчалися у роботі, були одержані у робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М методом КЗО. Їх конденсація здійснювалася як на неорієнтовані підкладки (ситал, скло), так і на підшар CdTe. Крім цього, під час дослідження електричних властивостей конденсатів застосовувалися підкладки металізовані Cr, Ni або Mo. Верхній струмознімальний контакт до плівок ZnTe з Ag, Cr наносився методом термічного випаровування у вакуумі.

Для дослідження морфології поверхні конденсатів застосовані сканувальний (РЕМ-102Е), оптичний (МІМ-7) та лазерний (KEYENCE VK-9700) мікроскопи. Механізм росту і товщина (d) шарів визначалися методом фрактографії шляхом фотографування поверхні сколу плівок. Середній розмір кристалітів (D) розраховувався методом Джефріса. Елементний склад матеріалу визначався методом рентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного аналізатора рентгенівського випромінювання (ЕДАР).

Фазовий склад, структурні та субструктурні особливості шарів ZnTe вивчалися дифрактометрично. Знімання зразків проводилося на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-4-07. Якість текстури плівок оцінювалася за методом Харіса. Прецизійне визначення сталої кристалічної ґратки матеріалу (a) проводилося за допомогою екстраполяційних методів Бредлі-Джея та Нельсона-Рілі. При цьому для апроксимації отриманих результатів використовувався метод найменших квадратів.

За уширенням дифракційних ліній на дифрактограмах у плівках ZnTe визначалися середній розмір (L) ОКР, рівень мікрореформацій (ε) та концентрація ДП (α'). Для розділення уширення, обумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, використані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса. Подальше розділення вкладів від дисперсності ОКР та мікрореформацій проводилося графічним методом Холла. При цьому розрахунки виконувалися як з урахуванням анізотропії механічних властивостей матеріалу плівок, так і у випадку їх ізотропії. Мікрореформації та розміри ОКР у плівках знаходилися також методом апроксимації з поданням профілю рентгенівської лінії потрібною згортокою. За величиною L і ε в подальшому проводилася оцінка середньої густини дислокацій в об'ємі та на межах субблоків плівок ZnTe. Для перевірки отриманих результатів розрахунків концентрації ДП α' у конденсатах проводилося незалежне визначення цієї величини за зміщенням дифракційних піків на дифрактограмах від матеріалу. При цьому використані еталонний та безеталонний методи.

Вимірювання ВАХ і залежностей провідність-температура (σ - T) конденсатів на омичній та квадратичній ділянках залежностей струм-напруга проводилися у сандвіч-структурах Cr (Ni, Mo)/ZnTe/Ag (Cr). Визначення механізму зарядоперенесення, що обумовлює проходження струму через зразки, здійснювалося за допомогою диференціального методу шляхом сумісного аналізу I - U , η - U та $d(\lg \eta) / d(\lg U)$ - U залежностей, де $\eta = d(\lg I) / d(\lg U)$. При реалізації у досліджуваних плівках режиму СОПЗ з їх ВАХ шляхом

використання традиційних підходів та методу ІС визначалися параметри ЛС (їх глибина залягання E_i та концентрація N_i).

Оптичні властивості плівок ZnTe вимірювалися за допомогою спектрофотометра СФ-46 в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 520\text{--}650$ нм при кімнатних температурах. Знімалися спектри оптичного пропускання $T(\lambda)$ та оптичної густини $D(\lambda)$ телуриду цинку. В подальшому за $T(\lambda)$ спектрами в області сильного поглинання світла з використанням співвідношення Ламберта $\alpha = -\ln T/d$ розраховувалися спектральні розподіли коефіцієнта поглинання плівок $\alpha(\lambda)$. Останні використані для визначення ширини ЗЗ матеріалу, його коефіцієнтів заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$.

Низькотемпературні дослідження спектрів фотолюмінесценції при $T = 4,5$ К в спектральній області 529–850 нм проводилися із використанням світлосильного спектрометра СДЛ-1 при збудженні аргоновим лазером ($\lambda = 488,8$ нм), а також гелієвого кріостата, забезпеченого системою регулювання і підтримання температури „УТРЕКС”.

Особливості струмоперенесення у ГП ZnTe/CdTe визначалися за стандартною методикою шляхом аналізу прямих гілок їх ВАХ, знятих при різних температурах в області малих напруг зміщення. При цьому розраховувався ряд параметрів, що характеризують ці механізми.

Третій розділ «Структурні, субструктурні та оптичні властивості плівок ZnTe, отриманих конденсацією у КЗО» складається з п'яти підрозділів. У *першому підрозділі* подані результати дослідження морфології та шорсткості поверхні плівок телуриду цинку, їх структурних характеристик. У результаті комплексних досліджень виявлено дві області режимів конденсації шарів (рис. 1), в яких їх механізм росту був подібний. При низьких температурах підкладки $T_s < 573\text{--}673$ К, внаслідок інтенсивного вторинного зародкоутворення на поверхні зерен, що знаходилися у стадії росту, збільшення розмірів кристалітів при збільшенні товщини плівок майже не відбувалося, а самі зерна набирали рівновісної форми. Для таких плівок був характерним малий розмір кристалітів, що не перевищував (0,1–0,5) мкм (рис. 1 а). При температурах конденсації, яка була більшою за 1/3 температури плавлення ZnTe та залежала від температури випарника, відбувалася зміна механізму росту плівок халькогеніду. В цій області утворювалися конденсати зі стовпчастою структурою зерен (рис. 1 в, г).

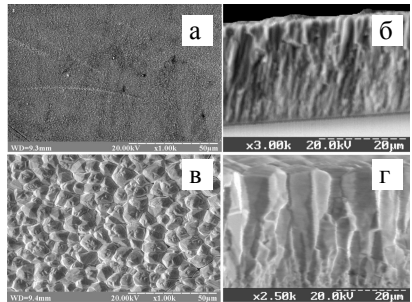


Рис. 1. Мікроструктура плівок ZnTe $T_e=973$ К: $T_s=473$ К (а); $T_s=873$ К (б), та їх фрактотрапи (б), (г)

Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації та товщиною плівки d . При збільшенні T_s їх середній розмір у площині шару зростав від $D = 0,1$ мкм до 3–8 мкм при $d \approx 10$ мкм. Особливо помітне збільшення розміру зерна мало місце при $T_s > 673$ К, що обумовлено

переходом від молекулярного режиму перенесення пари матеріалу від випарника до підкладки до газодинамічного.

У цьому підрозділі також наведені результати рентгенодифрактометричних досліджень плівок ZnTe (рис. 2). Як показав аналіз, зареєстровані дифракційні піки відповідають відбиванню від різних кристалографічних площин кубічного ZnTe, гексагональна фаза у конденсатах рентгенографічно не виявлялася. Розрахунки за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у плівках аксіальну текстуру росту [111], досконалість якої збільшувалася при збільшенні товщини шарів та залежала від режимів їх конденсації. Текстурованість конденсатів була дуже високою ($f = 1,90-1,95$) при низьких температурах підкладки і в умовах близьких до термодинамічно рівноважних. Однак, у плівках, отриманих при $T_s = 603$ К, текстура виражена більш слабо ($f = 1,35$), що скоріш за все обумовлена зміною механізму росту конденсатів при цих температурах від пошарового до стовпчастого.

Розрахунок періоду ґратки плівок ZnTe ($a = 0,60990-0,61200$ нм) показав, що залежність цього параметра від T_s носить складний характер. Відмінність значень a у плівках, нанесених при різних фізико-технологічних умовах конденсації, пов'язана зі зміною їх стехіометрії, результати вивчення якої наведені нижче.

Другий підрозділ містить результати дослідження хімічного складу конденсатів. Було встановлено, що плівки ZnTe мають деякий надлишок телуру над цинком. Відхилення їх складу від стехіометрії складало $\Delta = 0,08-0,03$. Стехіометрія конденсатів дещо покращувалася при наблизненні умов конденсації до термодинамічно рівноважних. Як показали дослідження торців плівок, їх склад був практично сталим за товщиною, суттєво змінюючись лише поблизу поверхні.

Результати вивчення субструктурних особливостей плівок ZnTe наведені у *третьому підрозділі*. Ці дослідження проводилися нами за уширенням дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази ZnTe. Було встановлено, що врахування анізотропії механічних властивостей плівок приводить лише до зміни значень мікрореформацій у шарах у напрямі [200], не змінюючи інші величини. Тому в подальшому конденсати вважалися механічно ізотропними. З графіків Холла з використанням апроксимацій профілю рентгєнівських ліній функціями Гауса та Коші, а також методом потрійної згортки визначені розміри ОКР та рівень мікрореформацій у плівках залежно від фізико-технологічних режимів їх нанесення. Виявилось, що ці результати добре корелюють між собою, але оскільки дані, отримані останнім методом, є більш точними, у подальшому обговорюватися будуть саме вони.

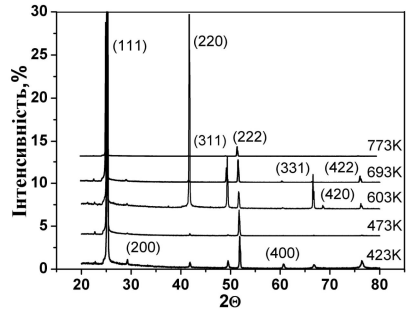


Рис. 2. Дифрактограми від плівок ZnTe, отриманих при різних T_s

Було встановлено, що при збільшенні T_s розмір ОКР у плівках ZnTe у напрямі [111] спочатку зростає від $L \approx 60$ нм до $L \approx 70$ нм, а потім зменшується до $L \approx 62$ нм. При цьому існує оптимальний температурний інтервал ($T_s = 600$ – 650 К), в якому цей розмір максимальний. Рівень же мікродоформацій у напрямі [111] монотонно зменшується при збільшенні T_s від $\varepsilon \approx 1,30 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \approx 0,64 \cdot 10^{-3}$ (рис. 3). За відомими значеннями мікродоформацій нами був розрахований рівень мікронапружень у конденсатах ZnTe, який виявився рівним $\sigma_G = 20$ – 83 МПа.

З'ясувалося, що дані з субструктури в широкому інтервалі температур добре апроксимуються прямими лініями у координатах $\ln L - 10^3/T_s$ ($\ln \sigma_G - 10^3/T_s$). Це свідчить про те, що процеси, які визначають особливості структуроутворення належать до термічно активованих з енергією $\Delta E_1 = 0,02$ еВ та $\Delta E_2 = 0,11$ еВ. Ці енергії активації суттєво нижчі, ніж енергія самодифузії компонентів у об'ємному телуриді цинку ($\Delta E = 2,7; 3,8$ еВ). Отже, відповідні процеси визначаються міграцією атомів по поверхні плівки, що росте в умовах неупорядкованої атомної структури.

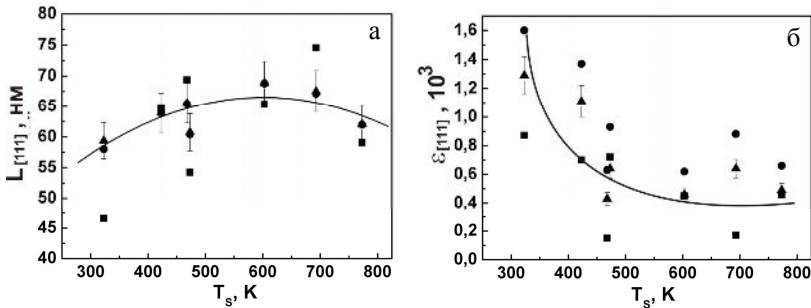


Рис. 3. Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР (а) та рівень мікродоформацій (б) плівок ZnTe. Апроксимація за Гаусом (■), Коші (●), метод потрібної зортки (▲)

Результати розрахунку L і ε були використані для оцінки густини дислокацій в об'ємі та на межах субзерен. Встановлено, що плівки ZnTe характеризуються досить низькою ($\rho = (6,5-21,4) \cdot 10^{13}$ лін/м²) концентрацією дислокацій, які в основному зосереджені на межах ОКР, об'єм кристалітів практично вільний від дислокацій. Загальна концентрація ДП α' у плівках ZnTe зменшується при зростанні температури підкладки від 0,67% ($T_s = 323$ К) до 0,04% ($T_s = 693$ К). Найбільша їх кількість (1,43%) спостерігається у шихті.

У четвертому підрозділі наведені результати вивчення оптичних властивостей вакуумних конденсатів ZnTe. Дослідження показали, що поблизу краю смуги поглинання плівки мали високий коефіцієнт пропускання, який становив 60-80%. Для визначення оптичної ширини ЗЗ телуриду цинку будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. Встановлено, що при зростанні T_s від 393 до 773 К вона незначно збільшується – від $E_g = 2,22$ еВ до $E_g = 2,23$ еВ. Отримані значення E_g добре узгоджуються з даними інших авторів ($E_g = 2,00$ – $2,20$ еВ). За даними оптичних досліджень, розраховані коефіцієнти заломлення та

екстинкції плівок халькогенідів. Встановлено, що при збільшенні довжини хвилі ці коефіцієнти зменшуються, виходячи на насичення при значеннях $n_{\infty} = 2,43-2,60$, $k_{\infty} = 0,012-0,016$.

П'ятий підрозділ присвячено вивченню люмінесцентних характеристик плівок. Ці дослідження дозволили встановити, що отримані шари ZnTe є хімічно чистими. В конденсатах виявляються тільки традиційні залишкові домішки – Li, Ag, Cu, а в високотемпературних шарах – O₂. Наявність ліній випромінювання вільних та зв'язаних екситонів свідчить про високу структурну досконалість об'єму зерен кристалітів.

Четвертий розділ присвячений вивченню електрофізичних характеристик та спектра ЛС плівок ZnTe. У першому підрозділі подана загальна характеристика ВАХ та $\sigma - T$ залежностей багатошарових систем на основі ZnTe. Типові криві наведені на рис. 4.

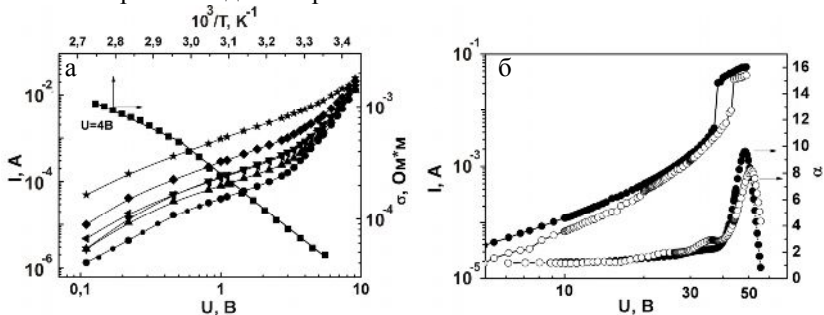


Рис. 4. ВАХ структури Cr/ZnTe/Ag, виміряні при температурах: ● - $T=298$ K; ▲ - $T=303$ K; ▼ - $T=308$ K; ► - $T=313$ K; ◆ - $T=318$ K; * - $T=323$ K та $\lg \sigma - 1/T$ залежність одержана на омичній ділянці ВАХ. Плівка отримана при $T_e=973$ K, $T_s=823$ K (а). Типова ВАХ СОПЗ багатошарової структури Cr/ZnTe/Cr у подвійних логарифмічних координатах (б) при прямій (●) та оберненій (○) полярностях напруги зміщення та результати її диференціювання. Плівка отримана при $T_e=973$ K та $T_s=623$ K

На ВАХ високотемпературних конденсатів ZnTe спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруги: $I - U$, $I - U^2$, $I - U^{3-5}$, $I - U^{8-10}$. Після цього відбувався стрибок струму і зразки переходили у низькоомний стан. Перехід високоомних зразків у низькоомний стан при цьому здебільшого був незворотним.

ВАХ симетричних структур Cr/ZnTe/Cr в області інжекції носіїв у зразок при різній полярності напруги зміщення були несиметричними (рис. 4 б), що не можливо пояснити наявністю потенціальних бар'єрів на межі метал-напівпровідник. У подальшому в результаті моделювання нами було показано, що асиметрія ВАХ може бути обумовлена просторовою неоднорідністю зразків, пов'язаною з наявністю приповерхневих ЛС або з неоднорідним розподілом пасток за товщиною зразків.

Результати вивчення енергетичного спектра пасток у плівках ZnTe можна частково перевірити шляхом дослідження температурної залежності провідності конденсатів. Вигляд $\sigma - T$ - залежностей для плівок ZnTe, отриманих при

$T_s = 623 - 773$ К, був характерним для матеріалів з акцепторним типом домішок, у той час як конденсатів, отриманих при більших температурах, – для скомпенсованих матеріалів. В області температурної активації провідності, як правило, спостерігалось 2–3 лінійні ділянки (рис.4 а). Вони були використані в подальшому для визначення енергій активації ЛС.

Вивчення впливу просторової неоднорідності зразків на точність визначення параметрів глибоких пасток у плівках ZnTe методом ІС проведено у *другому підрозділі*. Традиційно, при інтерпретації ВАХ СОПЗ вважається, що зразки, які вивчаються, є просторово однорідними. Це припущення є придатним у випадку монокристалічних об'ємних матеріалів, але не може бути використане для полікристалічних плівок, одержаних вакуумною конденсацією або іншими методами. У цьому випадку біля підкладки формується перехідний шар з підвищеною кількістю дефектів, які можуть виступати пастками. Приповерхневі стани також обов'язково виникають на межі розподілу метал–напівпровідник та напівпровідник–напівпровідник. Таким чином, напівпровідникові плівки, що досліджуються, майже завжди є просторово неоднорідними. Це може істотно змінити вигляд кривих струм-напруга і призвести до некоректності у визначенні параметрів ЛС з ВАХ СОПЗ.

Співвідношення, що описують ВАХ СОПЗ плоскопаралельних напівпровідникових зразків з пастками, можуть бути одержані шляхом сумісного розв'язання наступних рівнянь:

$$j = e\mu E(x)n_j(x), \quad (1)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{e \left[(n_f(x) - n_0) + \sum_j (n_j(x) - n_{j0}) \right]}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{en_s(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2)$$

де j – густина струму, що проходить крізь зразок; $E(x)$ – напруженість електричного поля, що змінюється за товщиною зразка від інжектуючого носії катода ($x=0$) до збираючого носії анода ($x=d$); $n_f(x)$ – концентрація вільних носіїв заряду при інжекції; n_0 – рівноважна концентрація носіїв; $n_j(x)$ – фактична концентрація носіїв, що захоплені пастками j – і групи з енергією залягання E_{ij} ; n_{j0} – рівноважна концентрація носіїв, що захоплені пастками j – і групи; $n_s(x)$ – повна концентрація інжекттованих носіїв у матеріалі.

Система рівнянь (1), (2) може бути розв'язана, якщо відомий зв'язок між n_f та n_i . Для цього можна використати статистику Больцмана для вільних носіїв і Фермі-Дірака для локалізованих. Оскільки у більшості досліджень просторовий розподіл пасток у напівпровідниках вважається однорідним, тоді з рівнянь (1) та (2), у випадку, коли $h(E,x)=h(E)$, можна отримати наступні співвідношення для розрахунку ВАХ СОПЗ гомогенних зразків:

$$j = e\mu_f^h(d) \frac{\alpha U}{d}, \quad n_s^h(d) = \frac{\alpha\beta\varepsilon\varepsilon_0 U}{ed^2}, \quad (3)$$

де $n_f^h(d)$ – концентрація вільних носіїв на аноді; $n_s^h(d)$ – повна концентрація інжекттованих носіїв, захоплених у матеріалі поблизу анода; α – коефіцієнт, що враховує відмінність напруженості електричного поля поблизу анода від її

середнього значення в зазорі між електродами; β – коефіцієнт, що враховує відмінність $n_s^h(d)$ поблизу анода від середнього значення в зазорі між електродами.

Як правило, при розрахунках ВАХ коефіцієнти α та β у цих співвідношеннях беруть сталими, але більш точна теорія свідчить, що вони є функціями густини струму та напруги $\alpha=2-\gamma$, $\beta=1-\gamma$, де $\gamma=\eta^{-1}$.

Для врахування просторової неоднорідності зразків будемо вважати, що функцію, яка описує розподіл пасток, можна розбити на дві частини, що залежать тільки від енергії $h(E)$ та координати $S(x) - h(E, x)=h(E) \cdot S(x)$. Легко довести, що напівпровідник з неоднорідним просторовим розподілом пасток є еквівалентним матеріалу з однорідним розподілом ЛС, якщо дійсну товщину зразка замінити деякою ефективною.

Ефективна товщина для напівпровідника з пастками, розподіленими за енергією експоненціально або на «хвостах» розподілів іншого виду з використанням коефіцієнтів α і β , визначається наступним чином:

$$d_{ef} = \left[(2-\gamma) \int_0^d \left(\int_0^z S(x) dx \right)^{1-\gamma} dt \right]^{(2-\gamma)^{-1}} = \left[\alpha \int_0^d \left(\int_0^z S(x) dx \right)^\beta dt \right]^{\alpha^{-1}}. \quad (4)$$

З урахуванням неоднорідності напівпровідника за товщиною співвідношення (3) наберуть вигляду:

$$j = e \mu n_f^{inh}(d) \frac{\alpha U}{d} \frac{d}{d_{ef}} \langle S \rangle^\beta = e \mu n_f^{inh}(d) \frac{\alpha U}{d} \delta_1,$$

$$n_s^{inh}(d) = \frac{\alpha \beta \epsilon \epsilon_0 U}{ed^2} \left(\frac{d}{d_{ef}} \right)^2 \langle S \rangle^{\beta-1} = \frac{\alpha \beta \epsilon \epsilon_0 U}{ed^2} \delta_2, \quad (5)$$

де $n_f^{inh}(d)$ – концентрація вільних носіїв на аноді у випадку просторово неоднорідного матеріалу; $n_s^{inh}(d)$ – повна концентрація вільних носіїв на аноді; $\langle S \rangle = \int_0^d S(x) dx / d_{eff}$ – усереднене за товщиною шару значення функції просторового розподілу пасток.

Можна побачити, що співвідношення (5) відрізняються від аналогічних виразів (3), одержаних у припущенні просторової однорідності матеріалу, наявністю коригувальних коефіцієнтів δ_1 та δ_2 . При цьому коефіцієнт δ_1 задає похибку визначення глибини пасток, а δ_2 їх концентрації.

Нами проведений розрахунок ВАХ СОПЗ і коригувальних коефіцієнтів δ_1 , δ_2 для найбільш реалістичних енергетичних та просторових розподілів пасток у ZnTe чи споріднених матеріалах. Енергетичний розподіл ЛС у ЗЗ матеріалу описувався експоненціально або гаусовою функцією. Вважалося також, що напівпровідник містить об'ємні пастки, концентрація яких є сталою за товщиною зразка, і приповерхневі пастки біля однієї або обох поверхонь матеріалу. Тоді розподіл ЛС за товщиною у найбільш загальному випадку може бути описаний функцією $S(x)=S_0+S_1 \exp[-x/r]+S_2 \exp[(x-d)/r]$, де S_1 , S_2 –

приповерхневі ЛС на інжекційному та колекторному електродах відповідно; r – параметр просторового розподілу приповерхневих станів. При розрахунках розглянуті всі основні фізично можливі випадки.

Як свідчать розрахунки (рис.5 а), неоднорідність розподілу пасток за товщиною зразка призводить до суттєвої зміни напруги їх повного заповнення і відповідно великих похибок у визначенні дійсної концентрації ЛС, оскільки $N_i \sim U_{TFL}$. На величину стрибка струму на ВАХ СОПЗ просторовий градієнт густини ЛС впливає слабо. Відповідно глибина залягання пасток визначається з невеликою похибкою.

Більш повну картину впливу просторової неоднорідності матеріалу на надійність визначення параметрів пасток дають результати розрахунку коефіцієнтів δ_1 та δ_2 , які наведені на рис. 5 б, в, г. Можна побачити, що залежності δ_1 , δ_2 від d/r мають вигляд кривих з максимумом. При цьому коефіцієнт δ_1 дозволяє знайти похибку визначення глибини залягання ЛС ΔE у ЗЗ напівпровідникового матеріалу зі співвідношення $\Delta E = E_F^{inh} - E_F^h = kT \ln \delta_1$. Як видно з рис.5 б, якщо просторовий розподіл пасток не враховується, виникає систематичне зміщення енергетичного положення пасток. При кімнатній температурі це зміщення може сягати 0,015-0,02 eВ у випадку, якщо максимум концентрації поверхневих ЛС знаходиться на катоді, та 0,04-0,06 eВ, коли цей максимум знаходиться на аноді. Відповідно енергія залягання енергетичного рівня може бути дещо завищеною або заниженою.

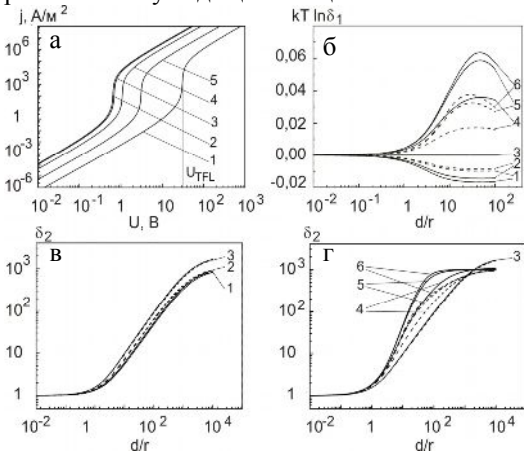


Рис. 5. ВАХ, розраховані для однорідних (1) та неоднорідних ($d/r=10$) за товщиною плівки ZnTe максимум концентрації приповерхневих станів на аноді (а): 2 – $S_1/S_0=0$, $S_2/S_0=10^3$; 3 – $S_1/S_0=10$, $S_2/S_0=10^3$; 4 – $S_1/S_0=10^2$, $S_2/S_0=10^3$; 5 – $S_1/S_0=10^3$, $S_2/S_0=10^3$ та коефіцієнти $\Delta E = kT \ln \delta_1$ (б) та δ_2 (в, г), розраховані для різних відносних вкладів об'ємних і приповерхневих станів. Максимум концентрації приповерхневих станів на катоді (криві 1, 2) та аноді (криві 4, 5, 6). Штрихові лінії $\alpha = 1,5$; $\beta = 0,5$; суцільні лінії $\alpha = 2$, $\beta = 1$

Як впливає зі співвідношень (3) та (5), коефіцієнт δ_2 є відношенням точного значення повної концентрації пасток на аноді до теоретично визначеної без урахування можливої неоднорідності зразків, що досліджуються: $n^{inh}(d)/n^h(d) \sim n_s^{inh}(d)/n_s^h(d) = \delta_2$. Це відношення може сягати 10²-10³ (рис. 5 в, г).

Результати розрахунків параметрів ЛС у конденсатах ZnTe, знайдені з використанням методу аналізу ВАХ СОПЗ з урахуванням коригувальних коефіцієнтів δ_1 та δ_2 та з σ - T залежностей наведені у третьому підрозділі

(табл. 1). Цими методами у 33 матеріалу виявлено ряд ЛС з найбільш ймовірно глибиною залягання, що становить 0,05 еВ; (0,14-0,15) еВ; (0,20-0,21) еВ; (0,32-0,34) 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. Концентрація знайдених пасток знаходиться в інтервалі $N_p=10^{13}-10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Таблиця 1
Параметри ЛС у плівках ZnTe, розраховані методом аналізу ВАХ СОПЗ

Режими конденсації плівок, $T_e = 973 \text{ К}$	з ВАХ СОПЗ		з $\sigma - T$ залежності на квадратичній ділянці	
	E_p , еВ	N_p , см^{-3}	E_p , еВ	N_p , см^{-3}
$T_s=623 \text{ К}$	-	-	0,21	$3,1 \cdot 10^{14}$
	0,34	$8,6 \cdot 10^{14}$	0,34	$5,9 \cdot 10^{14}$
$T_s=673 \text{ К}$	0,33	$5,3 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s=723 \text{ К}$	0,34	$2,9 \cdot 10^{14}$	0,33	$4,1 \cdot 10^{14}$
	-	-	0,57	$5,5 \cdot 10^{14}$
	-	-	0,89	$8,4 \cdot 10^{14}$
$T_s=773 \text{ К}$	0,32	$5,3 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s=823 \text{ К}$	0,42	$2,1 \cdot 10^{14}$	-	-
$T_s=873 \text{ К}$	0,32	$1,5 \cdot 10^{15}$	-	-

У більшості зразків домінуючими пастками, які в основному визначали вигляд ВАХ СОПЗ, були ЛС з енергією $E_p = 0,32-0,34$ еВ. Слід зазначити, що ряд значень E_p , знайдених з $\sigma - T$ залежностей добре корелюють зі значеннями, визначеними методами ВАХ СОПЗ та методами низькотемпературної люмінесценції. За літературними даними проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам.

П'ятий розділ. У цьому розділі досліджені гетеросистеми ZnTe/CdTe, шари яких нанесені при оптимальних фізико-технологічних умовах конденсації, визначених раніше ($T_e = 973 \text{ К}$, $T_s = 523-623 \text{ К}$ для ZnTe та $T_e = 923 \text{ К}$, $T_s = 823 \text{ К}$ для CdTe). У *першому підрозділі* подані результати порівняння морфології поверхні, структурних та субструктурних характеристик шарів ZnTe на склі і підшарі CdTe (рис. 6). Встановлено, що у плівках ZnTe, нанесених на підшар CdTe при температурах $T_s = 523 \text{ К}$, збільшення розміру зерна порівняно з конденсатами, осадженими безпосередньо на скло, не спостерігається (табл. 2).

У більш високотемпературних конденсатах ($T_s = 623 \text{ К}$) наявність підшару CdTe приводила до невеликого збільшення розміру зерен ZnTe (від $\approx 2 \text{ мкм}$ до $\approx 2,5 \text{ мкм}$). При цьому дещо змінювалася і їх форма. Це свідчить про те, що при осажденні високотемпературних конденсатів можливе гетероепітаксіальне утворення зародків ZnTe на поверхні плівок CdTe.

Аналіз дифрактограм від двошарової структури показав, що фіксуються відбивання від кристаліграфічних площин, які відповідають кубічним фазам ZnTe та CdTe, наявність твердих розчинів рентгенографічно не виявлено.

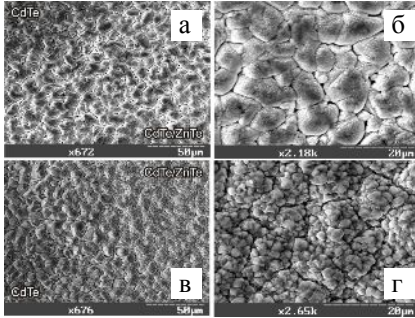


Рис. 6. Мікроструктура перехідної області між плівкою ZnTe і CdTe (а), (б); ZnTe на підшарі CdTe (в), (г). Режими конденсації CdTe: $T_e = 923$ K, $T_s = 823$ K; ZnTe: $T_e = 973$ K, $T_s = 523$ K (а, б); $T_s = 623$ K (в, г)

Таблиця 2

Структурні та субструктурні характеристики шару ZnTe на склі та підшарі CdTe

Зразок	D , мкм	f	a , нм	(hkl)	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	α %
					із згортки		
шихта				(111)-(222)	37,5	1,19	1,43
				(200)-(400)	75,2	1,07	
ZnTe/CdTe 1, $T_s = 523$ K							
ZnTe/скло	0,3	1,85	0,61070 за (111)-(222) 0,61064	(111)-(222)	58,7	0,43	2,25
				(200)-(400)	26,3	1,54	
ZnTe/CdTe	0,3	1,77	0,61096	(111)-(222)	63,9	1,68	0,31
				(200)-(400)	54,0	1,88	
ZnTe/CdTe 2, $T_s = 623$ K							
ZnTe/скло	2,1	1,28	0,61040	(111)-(222)	62,6	0,41	0,77
				(200)-(400)	43,1	0,99	
ZnTe/CdTe	2,5	1,87	0,61103 за (111)-(222) 0,61005	(111)-(222)	83,2	0,09	0,45
				(200)-(400)	61,8	0,17	

За фізичним уширенням дифракційних ліній із використанням апроксимацій, описаних раніше, визначені субструктурні характеристики плівок ZnTe на склі та підшарі CdTe (табл. 2). При нанесенні плівок ZnTe на підшар CdTe при $T_s = 523$ K їх розмір ОКР у напрямку [111] слабко збільшується порівняно з конденсатами, нанесеними на скло (від 58,7 нм до 63,9 нм). Разом з тим у шарах суттєво від $0,43 \cdot 10^{-3}$ до $1,68 \cdot 10^{-3}$ збільшується рівень мікрореформацій. Більш сильне зростання L_{111} спостерігається у плівках, отриманих при $T_s = 623$ K, - від 62,6 нм до 83,2 нм. Для таких конденсатів характерним є дуже низький рівень мікрореформацій $\varepsilon = 0,09 \cdot 10^{-3}$.

На нашу думку, всі структурні особливості плівок ZnTe на CdTe можна пояснити їх гетероепітаксialним наростанням, при якому зникає дрібнодисперсний шар на межі розділу матеріалів.

Механізми струмопроходження через ГП ZnTe/CdTe досліджені у *другому підрозділі* шляхом аналізу їх ВАХ, знятих у діапазоні температур 295-323 К. У подальшому прямі гілки відповідних кривих наводилися у напівлогарифмічному масштабі $\ln I - U$. Відомо, що якщо кут нахилу отриманих прямих не залежить від температури вимірювання, ВАХ можуть бути описані залежністю вигляду

$$I = I_0 \exp(\alpha U) = I_{00} \exp(\beta T) \exp(\alpha U), \quad (6)$$

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

Наведені співвідношення є характерними для випадку реалізації нетеплових механізмів струмоперенесення через ГП. Якщо кут нахилу отриманих прямих до осі напруги визначався температурою вимірювання, механізм зарядоперенесення у структурі був термоактиваційним. У разі проходження дифузійних, емісійних або рекомбінаційних струмів пряма гілка ВАХ ГП описується виразом

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eU}{AkT}\right) = I_{00} \exp\left(-\frac{eU_{k0}}{AkT}\right) \exp\left(\frac{eU}{AkT}\right), \quad (7)$$

де I - сила струму, що проходить через ГП; I_0 - сила струму насичення; U - напруга зміщення, прикладена до структури; A - коефіцієнт ідеальності ГП (діодний фактор); U_{k0} - висота потенціального бар'єра на переході за відсутності зовнішньої напруги.

Величина діодного фактора A у цих співвідношеннях визначається механізмом проходження струму через структуру.

Типові ВАХ ГП p -ZnTe/ n -CdTe, побудовані у напівлогарифмічному масштабі, наведені на рис. 7 а, в.

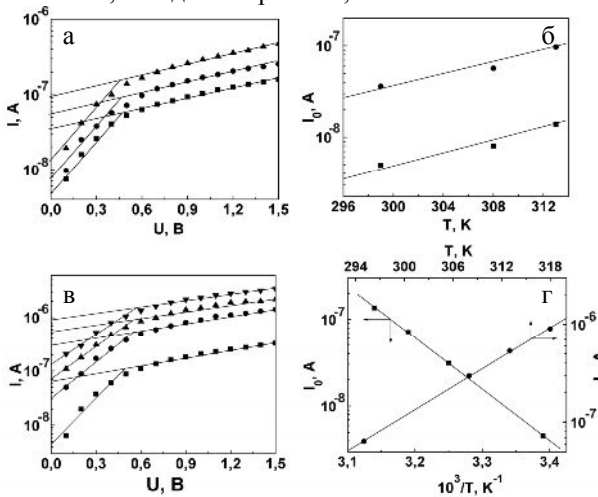


Рис. 7. Прямі гілки ВАХ ГП ZnTe/CdTe, зняті при різних температурах вимірювання (а, б): ■ – $T = 300$ К; ● – $T = 308$ К; ▲ – $T = 313$ К; ▼ – $T = 318$ К та температурні залежності струму насичення I_0 (б, г): ■ – $U < 0,5$ В; ● – $U > 0,5$ В. Шар ZnTe отриманий при: $T_s = 523$ К (а, б); $T_s = 623$ К (б, г)

Для прямої гілки ВАХ характерною є наявність двох ділянок із різними кутами нахилу до осі напруг. При цьому у випадку структур, де шар ZnTe був отриманий при низьких температурах ($T_s = 523$ К), цей кут не залежить від температури вимірювань (рис. 7 а).

У випадку ГП, отриманих при більш високих температурах ($T_s = 623$ К), при низьких напругах зміщення ($U < 0,5$ В) кут нахилу кривих струм-напруга визначався температурою вимірювання (рис. 7 в). Дослідження темнових ВАХ ГП при різних температурах показали, що при підвищенні температури нанесення плівок ZnTe тунельний механізм струмоперенесення змінюється на емісійно-рекомбінаційний, який є характерним для систем із більш досконалою межею поділу матеріалів. Визначені основні параметри, що характеризують механізми струмоперенесення: $eU_{k0} = 1,2-1,3$ еВ, $A = 2,23-2,53$, $I_0 = 4,59 \cdot 10^{-9} - 1,36 \cdot 10^{-7}$ А (емісійно-рекомбінаційний механізм); $\alpha = 0,45$ В⁻¹, $\beta = 0,15$ К⁻¹ (тунельний механізм).

З використанням отриманих результатів у *третьому підрозділі* побудована зонна діаграма ГП *p-ZnTe/n-CdTe* для двох граничних випадків: коли приповерхневі стани повністю відсутні та мають дуже високу концентрацію. Ці діаграми дозволили краще зрозуміти особливості зарядоперенесення через досліджені ГП.

У висновках подано перелік та стислу характеристику основних результатів роботи.

ВИСНОВКИ

1. У результаті комплексного дослідження структурних і субструктурних характеристик плівок ZnTe, нанесених методом КЗО, а також їх стехіометрії отримані такі результати:

- виявлено дві області температур конденсації, де механізм утворення плівок різний. При низьких T_s вони складаються з кристалітів, розміщених один над одним, при температурах конденсації більших за 1/3 температури плавлення ZnTe, утворюються конденсати зі стовпчастою структурою зерен та аксіальною текстурою росту [111], перпендикулярною до їх поверхні. При цьому середній розмір зерен у площині плівок при збільшенні температури підкладки зростає від $D = 0,1$ мкм ($T_s < 573$ К) до 3-8 мкм ($T_s = 873$ К) при $d \approx 10$ мкм;
- встановлена залежність розмірів ОКР та рівня мікрореформацій від температури осадження. Показано, що рівень мікрореформацій при збільшенні T_s монотонно зменшується від $\varepsilon \approx 1,30 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \approx 0,64 \cdot 10^{-3}$. Знайдений інтервал температур ($T_s = 573-653$ К), в якому розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному площинам (111), є максимальним ($L \approx 70$ нм);
- показано, що механізми збільшення розмірів ОКР та зменшення рівня мікрореформацій у конденсатах мають активаційний характер з енергіями $\Delta E_1 = 0,02$ еВ та $\Delta E_2 = 0,11$ еВ. Концентрація ДП α' у плівках ZnTe монотонно зменшується при зростанні температури підкладки від 0,67% до 0,04%.

У результаті досліджень визначені фізико-технологічні умови конденсації однофазних високотекстурованих, структурно досконалих (з низьким рівнем мікрореформацій та вмістом дислокацій і ДП) полікристалічних плівок ZnTe ($T_c = 973$ К, $T_s = 523-773$ К), придатних для приладового використання.

2. Оптичні дослідження дозволили встановити, що поблизу краю смуги поглинання конденсати мають високий коефіцієнт пропускання, який складає

60-80%. Отримані спектральні залежності коефіцієнтів заломлення і екстинкції плівок халькогенідів та розраховані значення $n_{\infty}=2,43-2,60$, $k_{\infty}=0,012-0,016$. Фотолоюмінесцентні дослідження дозволили виявити в конденсатах тільки традиційні залишкові домішки – Li, Ag, Cu, O. Наявність ліній фотолоюмінесценції вільних та зв'язаних екситонів свідчить про високу структурну досконалість об'єму зерен кристалітів.

3. Вперше досліджено вплив просторової неоднорідності конденсатів ZnTe чи споріднених матеріалів за товщиною та присутності приповерхневих станів, розташованих на одній або обох межах поділу з металічним контактом або іншим напівпровідником на точність визначення параметрів ЛС у плівках методом аналізу їх ВАХ СОПЗ. У результаті аналізу встановлено:

- просторова неоднорідність матеріалу призводить до асиметрії ВАХ СОПЗ навіть у випадку дослідження симетричних структур метал-напівпровідник-метал, а також до суттєвих похибок у визначенні параметрів ЛС;

- максимальна похибка визначення енергії пасток E_i методом ВАХ СОПЗ при ігноруванні цього факту не перевищує 15 %, у той самий час похибка у визначенні концентрації ЛС N_i може сягати 1-3 порядки за величиною. Це може призвести до неправильної інтерпретації експериментальних даних, отриманих зазначеним методом. Розраховані коригувальні коефіцієнти δ_1 та δ_2 , які дозволяють враховувати просторову неоднорідність матеріалу.

4. За допомогою методів аналізу ВАХ СОПЗ з урахуванням коригувальних коефіцієнтів δ_1 та δ_2 та $lg\sigma - 1/T$ залежностей у 33 телуриду цинку виявлені ЛС з енергіями залегання: $E_{i1}=0,05$ еВ; $E_{i2}=(0,14-0,15)$ еВ; $E_{i3}=(0,20-0,21)$ еВ; $E_{i4}=(0,32-0,34)$; $E_{i5}=(0,42-0,43)$ еВ; $E_{i6}=(0,51-0,52)$ еВ; $E_{i7}=(0,57-0,58)$ еВ; $E_{i8}=(0,69-0,70)$ еВ та концентраціями $10^{13}-10^{15}$ см⁻³. Проведена ідентифікація цих рівнів як таких, що належать власним точковим дефектам, неконтрольованим домішкам, а також їх комплексам.

5. В оптимальних фізико-технологічних умовах отримані гетеросистеми ZnTe/CdTe. Встановлено, що:

- у разі нанесення плівок ZnTe на підшар CdTe при низьких температурах підкладки ($T_s < 523$ К) вплив цього підшара на структурні та субструктурні особливості плівок ZnTe неістотний;

- при підвищенні температури конденсації до 623 К у плівках ZnTe на CdTe збільшуються розмір зерен та ОКР, покращується досконалість текстури, збільшується період ґратки у площині (111) та зменшується рівень мікрореформацій;

- при збільшенні T_s плівок ZnTe тунельний механізм струмоперенесення через гетеросистему p -ZnTe/ n -CdTe змінюється на емісійно-рекомбінаційний, який є характерним для ГП з більш досконалою межею поділу матеріалів;

- визначені основні параметри, що характеризують механізми струмоперенесення через гетероструктуру: $eU_{k0}=1,2-1,3$ еВ, $A=2,23-2,53$, а $I_0=4,59 \cdot 10^{-9}-1,36 \cdot 10^{-7}$ А (емісійно-рекомбінаційний механізм); $\alpha=0,45$ В⁻¹, $\beta=0,15$ К⁻¹ (тунельний механізм).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kolesnyk M.M. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk // J. Mat. Sci.: Mat. in Electr. – 2008. – V. 19, Supplement 1. – P. 375-381.
2. Kolesnyk M.M. Morphological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / M.M. Kolesnyk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak, S.M. Danilchenko, A.S. Opanasyuk // Integrated Ferroelectrics. – 2009. – V.103, №1. – P. 32 – 40.
3. Kolesnyk M.M. The substructural and optical characteristics of ZnTe thin films / M.M. Kolesnyk, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk, V.B. Loboda // Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr. – 2009. – V. 12, № 1. – P. 35 – 40.
4. Kolesnyk M.M. Determination of parameters of the localized states in spatial inhomogeneous semiconductor materials / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, N.V. Tyrkusova // Photoelectronics. – 2007. – V.16. – P. 8-13.
5. Колесник М.М. Структурні характеристики плівок ZnTe, отриманих методом квазізамкненого об'єму / М.М. Колесник, С.М. Данильченко, Т.Г. Калініченко, Б.А. Міщенко, А.С. Опанасюк // Вісник Сумського державного університету. Серія Фізика, математика, механіка. – 2007. – №1.– С.115–124.
6. Колесник М.М. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок з'єднань ZnTe і ZnS / М.М. Колесник, С.М. Данильченко, Т.Г. Калініченко, Д.І. Курбатов, А.С. Опанасюк // ФХТП. – 2008. – V.9, №2. – С. 343 – 349.
7. Колесник М.М. Вплив просторової негомогенності зразків на точність визначення параметрів локалізованих станів методом струмів обмежених просторовим зарядом / М.М. Колесник, А.С. Опанасюк // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2008. – Т.41. – С.143-150.
8. Колесник М.М. Субструктура тонких плівок ZnTe / М.М. Колесник, С.М. Данильченко, А.С. Опанасюк, Н.М. Опанасюк // Вісник Сумського державного університету, Серія Фізика, математика, механіка. – 2008. – №2. – С.90–100.
9. Колесник М.М. Тонкоплівкові гетеропереходи ZnTe-CdTe / М.М. Колесник, А.С. Опанасюк, С.М. Данильченко, Н.В. Тиркусова // Журнал нано- та електронної фізики. – 2009. – Т.1, № 2. – С. 11 – 20.
10. Kolesnyk M.M. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk // 12 International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors, Berlin, Germany, 2007.
11. Kolesnyk M.M. The way to determine parameters of the local states using the method of space charge limited currents in inhomogeneous materials / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, N.V. Tyrkusova // 6 European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation. – Lviv, Ukraine, 2006.

12. Kolesnyk M.M Structure and Electrophysical Properties of CdTe and ZnTe Thin Films / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, S.M. Danilchenko // 22 Nordic semiconductor meeting. – Stockholm, Sweden, 2007.

13. Kolesnyk M.M Morphological and structural characteristics of A_2B_6 thin films (ZnS, CdTe, ZnTe) / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk // International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies”. – Riga, Latvia, 2008.

14. Kolesnyk M.M The injecting spectroscopy of local states in spatial inhomogeneous semiconductors / M.M. Kolesnyk, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, N.V. Turkusova // Матеріали 2-ої Міжнародної науково-технічної конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології "СЭМСТ- 2". – Одеса, 2006.

15. Колесник М.М. Тонкоплівкові гетеропереходи ZnS-CdTe та ZnTe-CdTe / М.М. Колесник, Д.І. Курбатов, А.С. Опанасюк // Матеріали 3-ої Міжнародної науково-технічної конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології "СЭМСТ- 3". – Одеса, 2008.

16. Колесник М.М. Структурні та електрофізичні властивості гетеропереходів CdTe/ZnTe / М.М. Колесник, А.С. Опанасюк, Н.В. Туркусова // Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів “ІЕФ-2009”. – Ужгород, 2009.

17. Колесник М.М. Структурні та люмінесцентні властивості плівок ZnTe / Ю.П. Гнатенко, П.М. Буківський, М.М. Колесник, А.С. Опанасюк // IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-4). – Запоріжжя, 2009.

АНОТАЦІЯ

Колесник М.М. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості тонких плівок ZnTe та гетеросистем ZnTe/CdTe. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2010.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню елементного складу і структурно-фазового стану тонких плівок ZnTe, отриманих методом квазізамкненого об'єму, та встановленню загальних закономірностей їх впливу на електрофізичні та оптичні властивості зразків. У роботі також виготовлені та досліджені гетеропереходи (ГП) CdTe/ZnTe на основі структурно-досконалих шарів халькогенідів.

Проведено комплексне дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних особливостей плівок ZnTe залежно від фізико-технологічних умов їх конденсації. Встановлені режими отримання високоякісних однофазних конденсатів сполук, придатних для використання у приладобудуванні.

Досліджено вплив просторової неоднорідності конденсатів ZnTe за товщиною зразка та наявністю приповерхневих станів, розміщених на одній або обох межах поділу, на точність визначення параметрів локалізованих станів (ЛС) у напівпровіднику методом аналізу його вольт-амперних характеристик

(ВАХ), струмів обмежених просторовим зарядом (СОПЗ). При цьому проведені розрахунки коригувальних коефіцієнтів, що дозволяють врахувати просторову неоднорідність матеріалу при визначенні параметрів пасток. З використанням методів аналізу ВАХ СОПЗ та σ - T залежностей розраховані параметри ЛС (енергії залягання та концентрації) у плівках ZnTe та здійснена їх ідентифікація.

Отримані гетеросистеми ZnTe/CdTe та досліджені їх структурні та електрофізичні властивості. Встановлені механізми струмоперенесення через межу поділу ГП та визначені параметри, що характеризують ці механізми.

Ключові слова: тонкі плівки, гетеропереходи, структура, субструктура, просторова неоднорідність матеріалу, вольт-амперні характеристики, параметри локалізованих станів.

АННОТАЦІЯ

Колесник М.Н. Структурные, электрофизические и оптические свойства тонких пленок ZnTe и гетеросистем ZnTe/CdTe. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2010.

Диссертация посвящена исследованию элементного состава и структурно-фазового состояния тонких пленок ZnTe, полученных методом квазизамкнутого объема, и установлению общих закономерностей их влияния на электрофизические и оптические свойства образцов. В работе также получены и исследованы гетеропереходы (ГП) CdTe/ZnTe на основе структурно-совершенных слоев халькогенидов.

Проведено комплексное исследование морфологии поверхности, структурных и субструктурных особенностей пленок ZnTe в зависимости от физико-технологических условий их конденсации (температуры испарителя T_e и подложки T_s). Установлено, что механизмы увеличения размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) и уменьшения уровня микродеформаций в конденсатах носят активационный характер с энергиями $\Delta E_1 = 0,02$ эВ и $\Delta E_2 = 0,11$ эВ соответственно. Показано, что с ростом температуры подложки полная концентрация дислокаций в пленках ZnTe практически монотонно уменьшается от $\rho = 21,4 \cdot 10^{-13}$ лин/м² ($T_s = 323$ К) до $\rho = 7,8 \cdot 10^{-13}$ лин/м² ($T_s = 773$ К). Установлены режимы получения высокотекстурированных однофазных конденсатов с низким уровнем микродеформаций, низкой концентрацией дефектов упаковки и дислокаций в объеме столбчатых зерен ($T_e = 973$ К, $T_s = 523$ - 773 К), пригодных для использования в приборостроении.

Исследовано влияние пространственной неоднородности конденсатов ZnTe по толщине образца и присутствия приповерхностных состояний, расположенных на одной или обеих границах раздела с металлом или другим полупроводником, на точность определения параметров локализованных состояний (ЛС) в материале методом анализа его вольт-амперных характеристик (ВАХ) токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). При этом проведены расчеты корректирующих коэффициентов, позволяющих

учесть пространственную неоднородность материала при определении параметров ловушек. Установлено, что максимальная погрешность определения энергии ловушек (E_i) методом ВАХ ТОПЗ при игнорировании факта неоднородности образца не превышает 15 %, в то же время погрешность в определении концентрации ЛС N_i может достигать 1-3 порядков по величине.

С использованием методов анализа ВАХ ТОПЗ и σ - T зависимостей в запрещенной зоне поликристаллического материала обнаружены ЛС с энергиями залегания: $E_{i1} = 0,05$ эВ; $E_{i2} = (0,14-0,15)$ эВ; $E_{i3} = (0,20-0,21)$ эВ; $E_{i4} = (0,32-0,34)$ эВ; $E_{i5} = (0,42-0,43)$ эВ; $E_{i6} = (0,51-0,52)$ эВ; $E_{i7} = (0,57-0,58)$ эВ; $E_{i8} = (0,69-0,70)$ эВ и концентрациями $N_i = 10^{13} - 10^{15}$ см⁻³. С использованием литературных данных проведена идентификация этих уровней как таких, что принадлежат собственным точечным дефектам, неконтролируемым примесям, а также их комплексам.

Получены и исследованы структурные и электрофизические свойства гетеросистем ZnTe/CdTe. Установлены механизмы токопереноса через границу раздела и определены параметры, характеризующие эти механизмы. Показано, что при увеличении температуры конденсации пленок ZnTe туннельный механизм токопереноса через ГП заменяется эмиссионно-рекомбинационным, являющимся характерным для систем с более совершенной границей раздела материалов.

Ключевые слова: тонкие пленки, гетеропереходы, структура, субструктура, пространственная неоднородность материала, вольт-амперные характеристики, параметры локализованных состояний.

SUMMARY

Kolesnyk M.M. Structural, electrophysical and optical properties of ZnTe thin films and ZnTe/CdTe heterojunctions. – Manuscript.

The thesis for the candidate of physical and mathematical sciences on the speciality 01.04.07 – solid state physics – Sumy State University, Sumy, 2010.

The thesis is devoted to research of chemical composition and structural-phase condition of ZnTe thin films, obtained by closed space sublimation technique, and investigation of their influence on electrophysical and optical properties of the semiconductor layers. In this work also heterojunctions (HJ) CdTe/ZnTe based on structural perfect chalcogenide layers were produced and researched.

In depth analysis of ZnTe thin films obtained under deferent growth conditions was carried out. That allowed to determining growth conditions of single-phase, high-performance films.

Influence of near-surface state and spatial inhomogeneity of ZnTe films along samples thickness, on accuracy of parameters band gap localized states (LS) calculation by the analysis of current-voltage characteristics (CVC) in space charge limited current (SCLC) mode was researched. With that, calculation of correctional coefficients, which allows to consider spatial inhomogeneity of material in determines of trap parameters. The identification and calculation of main parameters (band-gap

energy, traps concentration) of LS in ZnTe films by the analysis of CVC in SCLC mode and σ - T dependences was carried out.

The ZnTe/CdTe heterojunctions were obtained and their structural and electrophysical properties were researched. The current-transportation mechanisms through an interface and parameters, which determinate this mechanism, were determined.

Key words: thin films, heterojunctions, structure, substructure, spatial inhomogeneity of material, current-voltage characteristics, parameters of localized states.

Підп. до друку 27.01.2010.
Обл.-вид. арк. 0,9.
Ум. друк. арк. 1,2.
Наклад 100 пр.
Замовлення №

Формат 60×90/16.
Папір ксероксний.
Гарнітура Times New Roman Сур.
Друк офсетний.

Видавництво СумДУ. 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.
Свідоцтво ДК № 3062 від 17.12.2007 р.
Друкарня СумДУ. 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.