

УДК 538.975(043.5)
КП
№ держреєстрації №0116U002619
Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
(СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського–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

**«СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ ТА ЦИНКУ ЛЕГОВАНИХ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ ТА ІЗОВАЛЕНТНИМИ ДОМІШКАМИ»**

(заключний)

Начальник НДЧ
канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР
д-р. фіз.-мат. наук., професор

А.С. Опанасюк

2018.12.26

Рукопис закінчено 26 грудня 2018 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол
№ 7 від 27.12.2018

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: головний науковий співробітник, доктор фіз.-мат. наук, професор	(26.12.2018)	А.С. Опанасюк (вступ, висновки, розділ 1.1, 2.5, 3.1, 3.4.2)
Старший науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(26.12.2018)	Ю.П. Гнатенко (підрозділи 3.3, 3.4)
Науковий співробітник	(26.12.2018)	П.М. Буківський (підрозділ 2.9, 3.3)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	(26.12.2018)	Д.І. Курбатов (підрозділ 2.6, 2.7, 4.4)
Мол. наук. співроб. канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2018)	М.М. Колесник (підрозділи 3.4.1, 3.4.3)
Мол. наук. співроб. канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2018)	Н.М. Опанасюк (підрозділи 2.1,2.4, 4.2)
Мол. наук. співроб.	(26.12.2018)	О.В. Д'яченко (розділ 5, підрозділ 4,5)
Мол. наук. співроб. канд. фіз.–мат. наук	(26.12.2018)	О.А. Доброжан (підрозділ 1.2, 1.3, 2.2)
Мол. наук. співроб.	(26.12.2018)	Я.В. Знаменчиков (підрозділ 1.6, 2.8, 4.1)
Мол. наук. співроб.	(26.12.2018)	Ю.С. Єрмоєнко (підрозділ 1.4, 1.5, 2.3, 3.2, 4.3 оформлення)
Студент	(26.12.2018)	О. К. Кононов (оформлення)
Студент	(26.12.2018)	А.О. Салогуб (оформлення)
Студент	(26.12.2018)	П.С. Данильченко (оформлення)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 200 с., 26 табл., 96 рис., 205 джерел.

ВАКУУМНА СУБЛІМАЦІЯ, ДЕФЕКТИ, ІЗОВАЛЕНТНІ ДОМІШКИ, ЛЕГУВАННЯ, ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПЛІВКИ, РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ ЕЛЕМЕНТИ, СПОЛУКИ A_2B_6 , СПРЕЙ–ПРОЛІЗ, СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА,

Об'єкт досліджень: Процеси фазо- та структуроутворення нано- і мікроструктурованих плівок сполук A_2B_6 , що містять рідкісноземельні елементи (РЕ), такі як (Eu, Yb, Dy...) та ізовалентні домішкові атоми (Zn, Mg, Mn...), в тому числі із незаповненою 3d та 3f електронними оболонками. Дослідження впливу таких процесів на їх оптичні, фотолюмінесцентні та електрофізичні властивості та природу точкових і протяжних дефектів.

Мета роботи: Відпрацювання технологічних прийомів керування оптичними, фотолюмінесцентними та електрофізичними характеристиками сполук A_2B_6 з метою отримання зразків з програмованими фізичними властивостями. Оптимізація фізичних властивостей плівок напівпровідникових сполук та гетероструктур на їх основі шляхом легування бінарних сполук домішками РЕ елементів, ізовалентними домішками, домішками елементів перехідних металів.

Предмет досліджень: Структурні, оптичні, фотолюмінесцентні та електрофізичні властивості нелегованих та легованих РЕ і ізовалентними домішками плівки сполук A_2B_6 (CdS, CdTe, ZnTe, ZnSe, ZnO, MgO,...), отримані методами квазізамкненого об'єму та спреї-піролізу при різних технологічних умовах. Встановлення впливу природи точкових та протяжних дефектів матеріалів на структурно-чутливі характеристики плівок.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	6
Вступ.....	8
1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ	10
1.1 Основні фізичні властивості халькогенідних сполук	10
1.2 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO	15
1.3 Оптичні характеристики плівок ZnO, одержаних методом пульсуючого спреї-піролізу	16
1.4 Методи отримання та основні властивості плівок CdS, легованих рідкісноземельними металами	19
1.5 Методи отримання, основні властивості та застосування плівок Cd _{1-x} Zn _x S	22
1.6 Структурні та оптичні властивості твердих розчинів Cd _{1-x} Zn _x Te	27
1.7 Основні методи одержання та застосування плівок Cd _{1-x} Zn _x (Mn)Te	34
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	39
2.1 Обладнання та методика одержання плівок сполук A ₂ B ₆ у вакуумі.....	39
2.2 Одержання плівок оксидів методом спреї-піролізу	41
2.3 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту	42
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень	43
2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів	44
2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок	46
2.7 Методика дослідження плівок ZTO	48
2.8 Методики дослідження Раманівських спектрів	50
2.9 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції	50
3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК СПОЛУК A₂B₆ ОДЕРЖАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ	52

3.1 Вплив температури підкладки на оптичні характеристики нелегованих та легованих плівок ZnSe	52
3.2 Вплив температури підкладки на структурні та оптичні характеристики плівок CdS легованих диспрозієм	59
3.2.1 Морфологія поверхні, фазовий склад та структура плівок CdS:Dy.....	59
3.2.2 Фотолюмінесценція плівок CdS: Dy	66
3.3 Оптичні характеристики кристалів CdTe легованих диспрозієм.....	71
3.4 Вплив легування ітербієм на структурні та оптичні характеристики плівок CdTe	79
3.4.1 Структурні та оптичні характеристики нелегованих плівок CdTe.....	79
3.4.2 ФЛ характеристики плівок CdTe	86
3.4.3 Структурні та оптичні характеристики плівок CdTe легованих ітербієм.....	93
4 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ.....	97
4.1 Структура, люмінесцентні та оптичні характеристики шарів CZT	97
4.1.1 Структурні особливості плівок CZT	97
4.1.2 Люмінісцентні властивості плівок CZT	106
4.1.3 Раманівські спектри від плівок CZT	117
4.2 Морфологія поверхні та структура плівок твердих розчинів Cd _{1-x} Mn _x Te.....	121
4.3 Хімічний, фазовий склад та оптичні властивості плівок Zn _x Cd _{1-x} S.....	128
4.4 Структурні та оптичні властивості плівок ZnO, легованих оловом.....	136
4.4.1 Структурні дослідження плівок ZnO:Sn.....	136

4.4.2 Оптичні властивості плівок ZnO:Sn	140
4.5 Структурні властивості нанокристалічних шарів $Zn_{1-x}Mg_xO$ з різним вмістом Mg.....	149
5 ОПТИМІЗАЦІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ШАРІВ	
ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ	
ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ n-ZnMgO/p-CuO ТА n-ZnMgO/p-Cu₂O.....	
155	
5.1 Особливості ФЕП на основі гетеропереходів n-ZnMgO/p-CuO та n-ZnMgO/p-Cu ₂ O	155
5.2 Втрати світла на відбиття в шарах СЕ.....	156
5.3 Розрахунок втрат на поглинання світла в шарах СЕ	163
5.4 Визначення ширина області просторового заряду та квантового виходу СЕ.....	165
5.5 Визначення густини струму короткого замикання СЕ ($j_{кз}$).....	172
5.6 Вплив рекомбінаційних та оптичних втрат на ефективність СЕ	174
ВИСНОВКИ.....	176
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	182

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм

ТД - точкові дефекти

РЕ - рідкісноземельні елементи

СЕ – сонячний елемент

ОКР – області когерентного розсіювання

ZB – сфалерит

W – вюрцит

ФЛ - фотолюмінесценція

ВСТУП

Монокристали, плівки, а останнім часом наноструктури сполук A_2B_6 , знаходять широке використання при створенні приладів мікро-, оптоелектроніки та геліоенергетики. Для ефективної роботи таких приладів необхідно отримувати шари з керованими оптичними та електричними властивостями, які в значній мірі визначаються ансамблем точкових дефектів (ТД). Ефективним методом керування ансамблем ТД є введення домішок рідкісноземельних елементів (РЕ) та ізовалентних домішок. Так, наприклад, введення ізовалентної домішки кисню, що локально спотворює кристалічну ґратку сполук A_2B_6 дозволяє фактично отримати новий клас матеріалів з мультиплікативними забороненими або дозволеними зонами. Особливий інтерес викликають також тверді розчини сполук A_2B_6 з домішкою марганцю, оскільки відповідні матеріали відносяться до напівмагнітних напівпровідників та можуть бути використані при розробці пристроїв спінтроники. Напівпровідникові сполуки A_2B_6 , леговані РЕ елементами мають високу люмінесцентну ефективність. На додаток до цього, легування елементами з незаповненими f -оболонками веде до перетворення бінарних сполук у напівмагнітні напівпровідники за аналогією до напівпровідників, легованих перехідними d -металами. Для цього класу матеріалів характерні такі спінові явища, як розщеплення зонних станів, гігантське обертання Фарадея та ін., що робить їх перспективними для використання у спінтроніці. Однак, властивості сполук A_2B_6 , легованих РЕ елементами у наш час вивчені недостатньо, як і вплив цих домішок на оптичні, люмінесцентні та електричні властивості матеріалів. При цьому, дослідження, в основному, проводилися на масивних монокристалах хоча для приладового використання більш придатні плівкові матеріали.

Актуальність теми.

Актуальність теми визначається тим, що напівпровідникові плівки сполук A_2B_6 є перспективними матеріалами для створення на їх основі

ефективних пристроїв сучасної мікро-, оптоелектроніки, геліоенергетики та спінтроніки, таких як сонячні елементи (СЕ), детектори радіаційного випромінювання, газові детектори, світлодіоди та інше. Однак, сучасний стан їх досліджень не дозволяє в повній мірі реалізувати потенційні можливості таких матеріалів. Основна проблема полягає у відсутності методів цілеспрямованого контролю ансамблю дефектів в плівках з метою значного покращення їх структурних властивостей. Відомо, що від них суттєво залежать електронні та оптичні властивості матеріалів, які визначають ефективність їх використання. Крім того відсутні фізико–технологічні основи отримання халькогенідних матеріалів за допомогою дешевих методів, як вакуумних так і безвакуумних.

Мета роботи. Метою проекту є оптимізація фізичних властивостей нано- та мікроструктурованих плівок напівпровідникових сполук A_2B_6 та гетероструктур на їх основі шляхом легування бінарних сполук домішками РЕ та ізовалентними домішками. Реалізація даної мети вимагала проведення комплексних досліджень структурних, оптичних, електрофізичних та фотоелектричних властивостей тонких плівок, одержаних з використанням різних технологій (мікроструктуровані плівки - вакуумним методом, наноструктуровані – методом спреї-піролізу). Це дозволило отримати згадані вище матеріали із заданими фізичними характеристиками шляхом керування вмістом власних та домішкових дефектів, в результаті одержано суттєве покращення їх оптичних і електронних властивостей. Таким чином, розроблені нові перспективні плівкові матеріали та структури на базі легуваних плівок A_2B_6 для подальшого використання їх в приладах оптоелектроніки, спінтроніки та геліоенергетики.

1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ

1.1 Основні фізичні властивості халькогенідних сполук

Халькогеніди Zn та Cd є прямозонними матеріалами ширина забороненої зони яких змінюється в інтервалі 1,46 eV (CdTe) – 3,68 eV (ZnS). Для цих бінарних сполук характерним є змішаний іонно–ковалентний тип хімічного зв'язку з переважанням ковалентної складової [1–5]. Можливість керування електричними властивостями матеріалів визначається їх областю гомогенності яка є несиметричною та, як правило, лежить в області надлишку халькогену (ZnTe) чи металу (ZnS, ZnSe, ZnO, MgO, CdS, CdSe). В результаті в нелегованому вигляді лише телурид кадмію може бути отриманий як *n* так і *p*–типу провідності, ZnTe завжди має *p*–тип в той час як інші матеріали *n* – тип [1–5].

Всі сполуки A_2B_6 мають досить високу температуру плавлення ($T_m = 1365$ К – CdTe, $T_m = 2196$ К – ZnS) та при підвищених температурах сублімують з дисоціацією ($AB \rightarrow A + 1/2 B_2$) [1–8]. При цьому тиск компонентів (P_A, P_B) сполук може різнитися на порядки (рис.1.1) [8]. Це ускладнює отримання тонких шарів стехіометричного складу з газової фази. Як видно з рисунку, де наведено відношення рівноважних тисків компонентів халькогенідів, найпростіше отримати стехіометричні плівки CdSe найскладніше ZnS та CdTe, що є наслідком більш інтенсивного реєвипаровування з підкладки легколетючого компонента. Деякі інші фізичні характеристики сполук A_2B_6 наведені у таблиці 1.1.

В умовах термодинамічної рівноваги халькогеніди ці бінарні сполуки кристалізуються у двох модифікаціях: кубічній зі структурою сфалериту (ZB) та гексагональній зі структурою вюрциту (W) [1,6–9]. Перша характеризується просторовою групою симетрії T_d^2 (F43m), друга C_{6v}^4 (P63mc). Як у ґратці ZB так і W кожний іон елемента другої групи періодичної системи оточений іонами елемента шостої групи і

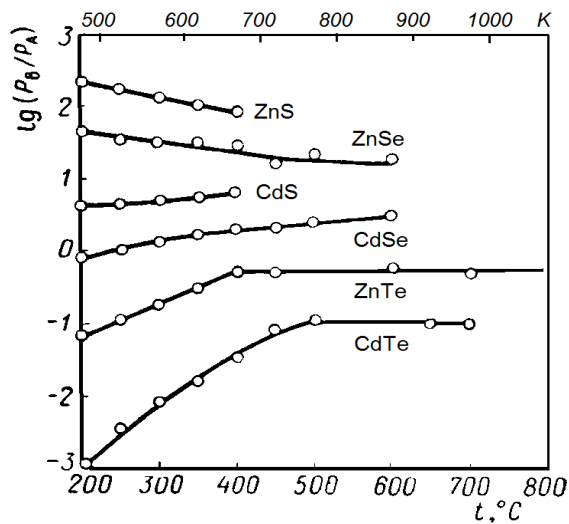


Рисунок 1.1 – Відношення рівноважних тисків компонентів халькогенідів цинку і кадмію при різних температурах випаровування [8]

Таблиця 1.1 – Деякі характеристики халькогенідів кадмію та цинку [1–5,7,8]

Сполука	T_m, K	ZB	W		Стаб. фаза	$\rho \cdot 10^3$ кг·м ⁻³	$\alpha_0 \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹	E_g , eV (300 K)	Тип пров.
		a , нм	a, c , нм	c/a					
ZnS	2196	0,54060	0,3820 0,6260	1,639	ZB	4,090	6,71	3,68	n
ZnO	2250	–	0,3256 0,5212	1,601	W	5,606	4,31 ($\perp c$) 2,49 ($\parallel c$)	3,37	n
ZnSe	1793	0,56688	0,4003 0,6540	1,634	ZB	5,264	7,80	2,67	n
ZnTe	1568	0,61026	0,4310 0,7090	1,645	ZB	5,633	8,33	2,26	p
CdS	1748	0,58200	0,4137 0,6714	1,624	W	4,825	4,31 $\alpha_0 \perp c$ 2,65 $\alpha_0 \parallel c$	2,53	n
CdSe	1531	0,60770	0,4304 0,7018	1,631	W	5,662	4,65 $\alpha_0 \perp c$ 3,25 $\alpha_0 \parallel c$	1,70	n
CdTe	1365	0,64820	0,4570 0,7470	1,635	ZB	5,850	4,67	1,46	p, n

навпаки. Також ці структури можуть бути представлені як щільні упаковки атомів халькогену в яких іони металу займають половину тетрагональних пустот.

Структура сфалериту відповідає найщільнішому кубічному (3С) пакуванню ...AaVbCcAaVbCc... кристалографічних площин, в той час як

вюрцит характеризується найщільнішим гексагональним (2H) пакуванням ...AaVbAaVbAaVb... [10]. Як можна побачити дві кристалографічні модифікації відрізняються тільки порядком чередування щільно упакованих площин.

Помилки у порядку чередування щільно упакованих площин можуть приводити до утворення у матеріалі дефектів пакування (ДП). Їх можна розглядати як порушення тришарової кубічної послідовності в межах декількох площин щільного пакування і заміну її у області ДП на двошарову гексагональну (рис. 2 а). ДП типу б, в називають деформаційними, типу а – двійниковими або двійниками [10,11]. Якщо зміни у накладанні щільноупакованих площин носять періодичний характер, виникають політипи, які відрізняються періодом повторюваності вздовж осі $[001]_W$ або $[111]_{ZB}$. Оскільки енергія утворення ДП у сполуках A_2B_6 достатньо мала (рис. 1.2 б) [11], ці дефекти і політипи майже завжди присутні як у масивних монокристалах так і у плівках. Для ZnS енергія утворення ДП якого є найменшою серед сполук A_2B_6 відомо більше ніж 150 політипів [11].

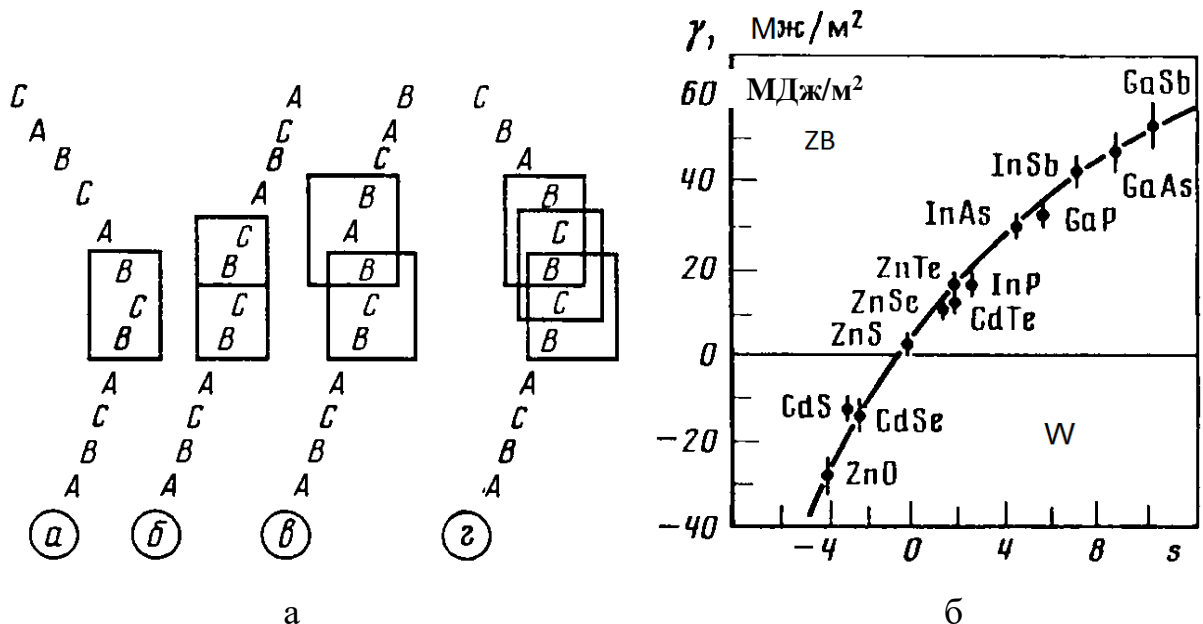


Рисунок 1.2 – Різні типи ДП у сфалериті та енергії утворення ДП в деяких напівпровідниках в залежності від ефективного заряду s [11]

Добре відомо, що часто конденсати халькогенідів цинку і кадмію отримані різними методами є поліморфними та містять як кубічну так і гексагональну фазу [1,2]. Одночасне існування цих фаз обумовлене близькими значеннями їх енергій утворення та низьким значенням енергії міжфазної поверхні ZB – W (таблиця 1.2). Інша фаза при цьому, як правило, утворюється не у вигляді окремих зерен, а знову за рахунок порушення порядку чередування щільно упакованих площин основної фази.

Таблиця 1.2 – Енергія утворення сфалеритної та вюрцитної фаз у халькогенідах [8]

Сполука	u_{0ZB} , еВ/моль	u_{0W} , еВ/моль	Δu , еВ/моль
ZnS	35,787	35,787	0
ZnSe	34,443	34,387	+0,056
ZnTe	32,271	32,206	+0,065
CdS	33,455	33,494	-0,039
CdSe	32,375	32,328	+0,047
CdTe	30,529	–	–

Таким чином, отримуємо вкраплення високо орієнтованої гексагональної (кубічної) фази у кубічну (гексагональну) матрицю [12].

Параметри ґраток сфалерита і вюрцита однієї і тієї ж халькогенідної сполуки зв'язані між собою співвідношеннями $a_W = \sqrt{2}/2 a_{ZB}$, $c_W = 2\sqrt{3} c_{ZB}$ [1,2,10]. При цьому стійкість тієї чи іншої фази визначається умовами отримання монокристалів чи плівок, присутністю домішок та відхиленням складу матеріалу від стехіометричного у сторону надлишку металу чи халькогену. Так надлишок металу у ґратці стабілізує гексагональну фазу, тоді як надлишок халькогену – кубічну [12]. При легуванні матеріалів введення донорних домішок (Al, In, Ga) стабілізує вюрцитну фазу, акцепторів (Cu, Ag, Au) – сфалеритну. Фазовий перехід ініційований домішками або надлишком того чи іншого компонента сполуки обумовлений утворенням локальних спотворень кристалічної ґратки матеріалу, викликаних заміщенням атомів одного сорту іншими [11].

Для сполук з тетраедричною координацією атомів емпірично встановлена закономірність стійкості фаз при нормальних умовах. Для кристалів з відношенням параметрів ґратки $c/a = 1,625$ стійкою є гексагональна модифікація. В інтервалі $1,625 < c/a < 1,633$ перехід від сфалеритної до вюрцитної фаз відбувається відносно легко і може задаватися, наприклад, зміною фізико–технологічних умов отримання, відхиленням від стехіометричного складу та присутністю домішок. Для кристалів з $c/a > 1,633$ стійкою є кубічна фаза [1,2]. У таблиці 1.1 наведені параметри ґраток, а також відношення c/a для гексагональної фази різних сполук, яке дозволяє передбачити їх тип структури. Як видно з таблиці, при отриманні у термодинамічно рівноважних умовах шари ZnSe, ZnTe повинні мати кубічну структуру, CdS – гексагональну, а CdSe та ZnS – змішану. При отриманні в умовах далеких від рівноважних ймовірність утворення метастабільних фаз збільшується. Особливо це характерно для плівкових зразків [8,13,14].

Електрофізичні та оптичні властивості матеріалів визначаються параметрами та конфігурацією їх енергетичних зон (рис. 1.3) [1,8,15].

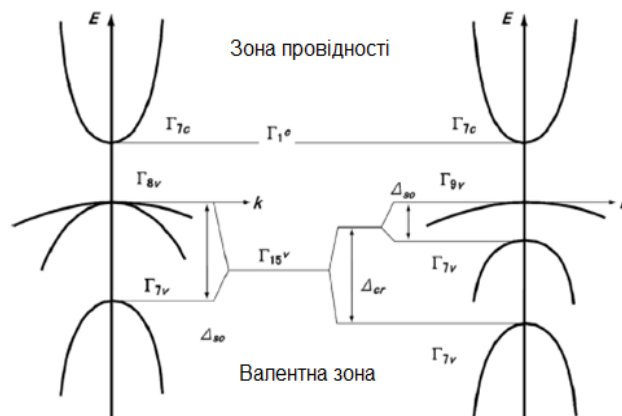


Рисунок 1.3 – Зонна структура сфалерита та вюрцита поблизу Γ -точки [1,16]

Халькогенідні сполуки є прямозонними напівпровідниками у яких абсолютні екстремуми зони провідності та валентної співпадають у \vec{k} – просторі (\vec{k} – хвильовий вектор електрону) і знаходяться у точці Γ – центрі

зони Брілюена. Валентна зона складається з трьох підзон. Верхні валентні зони кубічної фази вироджені при $\vec{k}=0$, і є параболічними. Цим зонам відповідають важкі та легкі дірки з ефективними масами m_{lp} та m_{hp} . Нижня валентна зона Γ_7 відщеплена від верхніх зон енергетичним зазором Δ_{30} внаслідок спін–орбітальної взаємодії [1,16].

1.2 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO

Термодинамічно стабільною фазою, в якій кристалізується оксид цинку є вюртцит з елементарною коміркою гексагональної сингонії. Параметри кристалічної ґратки плівок ZnO звичайно мають значення $a_{ZnO} = (0,324-0,325)$ нм, $c_{ZnO} = (0,521-0,530)$ нм та $c/a_{ZnO} = (1,608-1,631)$, а об'єм елементарної комірки складає $V_{ком.} = (0,0462-0,0469)$ нм³ [17]. Також відомо, що ZnO може кристалізуватися в структурі типу кам'яної солі. Ця фаза є метастабільною і формується при високому зовнішньому тиску ~ 10 ГПа. Іноді в плівках спостерігається і сфалеритна фаза, яка у стабільній формі звичайно обумовлюється епітаксіальним ростом шарів на орієнтуючих підкладках з кубічною структурою [18].

Дослідження текстури плівок ZnO є важливою матеріалознавчою задачею, вирішення якої дозволяє визначити переважальні напрями росту кристалітів в матеріалі та оцінити якість плівок. Авторами праць [19–21] за допомогою методу побудови полюсних фігур було встановлено, що переважаюча орієнтація росту кристалітів в плівках ZnO залежить від умов нанесення шарів і лежить у напрямках [101], [100] або [002] і. Так, в праці [19] при температурі підкладки $T_s > 590$ К у плівках ZnO спостерігалась зміна переважальної текстури росту з напрямку [101] на [002], тобто кристаліти змінювали орієнтацію росту на напрям паралельний осі Zв кристалічній ґратці, який був перпендикулярний підкладці.

Відомо, що кристалографічна площина (002) у оксиді цинку має найменшу поверхневу енергію, тому кристаліти в таких умовах змінюють орієнтацію росту на напрям [002], що мінімізує поверхневу енергію зразків.

Структурні та субструктурні властивості плівок ZnO здійснюють значний вплив на функціональні характеристики приладів на їх основі використанні, у зв'язку з чим їх вивчення є важливою науковою задачею. Так, наприклад, ширина забороненої зони плівок оксиду може бути збільшена шляхом отримання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів [21].

Зміна температури підкладки ($T_s = 480-773$ К) при одержанні плівок ZnO, як встановлено, веде до зміни середнього розміру ОКР в діапазоні $L = (13-32)$ нм, рівня мікродеформацій ($\varepsilon = (1,30-4,02) \cdot 10^{-3}$), мікронапружень ($\sigma = (1,36-1,77)$ ГПа) та густини дислокацій ($\rho = (9,54-47,56) \cdot 10^{14}$ лін/м²) [19].

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок оксиду цинку, одержаних методом спреї-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Це пояснюється частковою дифузією атомів цинку в підкладку [19] та процесами хемосорбції атомів кисню на межах зерен, що особливо проявляється при використанні повітря як газу носія при нанесенні плівок. Так, авторами праці [22] були одержані наступні значення елементного складу досліджених плівок $C_{Zn} = 47,25$ ат. %, $C_O = 52,75$ ат. %. Як було показано в праці [23], збільшення температури підкладки T_s від 623 К до 723 К приводить до покращення стехіометрії матеріалу плівок, $C_{Zn} = (40,45-43,21)$ ат. %, $C_O = (43,33-49,33)$ ат. %, але подальше збільшення T_s суттєво її погіршує $C_{Zn} = (27,81)$ ат. %, $C_O = (46,02)$ ат. %.

1.3 Оптичні характеристики плівок ZnO, одержаних методом пульсуючого спреї-піролізу

Вивчення та контроль оптичних характеристик плівок оксиду цинку є важливою задачею для їх застосування у геліоенергетиці. Відомо, що оптичні характеристики цих шарів залежать від морфологічних, структурних

особливостей, елементного складу та фізико- і хіміко-технологічних умов нанесення матеріалу. Так, в працях [24,25] одержувалися плівки ZnO при $T_s = (473-593)$ К, які мали високі значення коефіцієнту пропускання $T = (80-90)$ % за довжини хвилі світла $\lambda > 400$ нм. Авторами [24] спостерігалось різке зменшення T при $\lambda = 370$ нм ($T_s = 473$ К) та $\lambda = 380$ нм ($T_s = 573$ К), що пояснювалось їми зміною стехіометрії матеріалу. Збільшення T_s призводило до зменшення ширини забороненої зони $E_g = (3,33-3,31)$ еВ, що, як вважається, пов'язане зі зменшенням розмірів кристалітів, дефіцитом атомів кисню та надлишком атомів цинку [24], зниженням рівня стискаючих мікронапружень у матеріалі плівок [25]. Відомо, що присутність стискаючих мікронапружень приводить до розширення забороненої зони сполуки внаслідок збільшення сили відштовхування між орбіталами O 2p та Zn 4s. Авторами праці [26] було встановлено, що коефіцієнт поглинання плівок ZnO суттєво збільшується при $T_s < 473$ К. Це пояснюється неповним розкладанням початкового прекурсору на поверхні підкладки, та, як наслідок, присутністю в конденсатах залишкових молекулярних сполук ацетатної групи, їх низькою кристалічною якістю та високою концентрацією дефектів, що призводить до додаткового поглинання світла.

Інфрачервона Фур'є спектроскопія у наш час є потужним методом дослідження присутності хімічних сполук у плівкових напівпровідникових матеріалах, особливо при їх одержанні методом спреї-піролізу, оскільки в процесі нанесення плівок використовуються початкові прекуртори, що складаються з хімічних груп (хлоридів, ацетатів, тощо) та органічних розчинників (вода, етанол, метанол, тощо). Це приводить до формування різних вторинних хімічних сполук. Для покращення властивостей тонких шарів, неконтрольовані сполуки, що утворюються при піролітичній реакції, повинні бути видалені. Це досягається, як правило, за рахунок підвищення температури підкладки T_s при синтезі або шляхом післяростових відпалів зразків. ІЧ спектроскопія є особливо зручною при дослідженні плівок ZnO [27], одержаних при використанні ацетату цинку як початкового прекурсору,

внаслідок того, що: сполука містить оптичні моди у ІЧ області спектра, які поглинають світло при частоті (400-450) см^{-1} ; молекулярні сполуки ацетатної групи поглинають світло у середній області спектра ІЧ випромінювання (вібрації С-О відбуваються при частотах 1420 см^{-1} , 1560 см^{-1} , вібрації С-Н, О-Н при 3000 см^{-1} , 3450 см^{-1} , вібрації С=О при 1750 см^{-1} відповідно). У [27] показано, що залишки хімічних сполук ацетатної групи звичайно починають зникати при $T_s > 473$ К. У праці [28] встановлено, що збільшення часу відпалу плівок від 30 до 60 хв при температурі $T_a = 453$ К приводить до зменшення інтенсивності піку обумовленого зв'язками Zn-O, (при частоті 415 см^{-1}), що пов'язано зі збільшенням кількості вакансій кисню.

Раманівська спектроскопія є додатковим до рентгеноструктурного аналізу методом дослідження фазового складу та якості плівкових матеріалів. Кристалічна ґратка оксиду цинку гексагональної сингонії (вюртцит) демонструє три акустичні моди (1 LA, 2 TA) та дев'ять оптичних фононних мод (3 LO, 6 TO) [29]. В Γ -точці зони Брілюена оптичні моди описуються рівнянням $\Gamma_{onm} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Моди B_1 є «тихими», тобто такими, що не виявляються за допомогою ІЧ або раманівської спектроскопії. При цьому моди E_2 є раман-активними. Звичайно гексагональна структура елементарної комірки в плівках ZnO підтверджується присутністю мод $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, E_2^{high} та $A_1(LO)$ при частотах раманівського зміщення 378 см^{-1} , 410 см^{-1} , (437-438) см^{-1} , 575 см^{-1} відповідно. Збільшення T_s приводить до збільшення інтенсивності та зменшення напівширини піків присутніх на раманівських спектрах матеріалу [29,30], що є ознакою покращення кристалічної якості плівок. Важливим для дослідження залишкових мікронапружень на раманівських спектрах є положення піку E_2 . Так, його зміщення у сторону менших частот відносно значень характерних для масивного матеріалу (437 см^{-1}) свідчить про присутність у плівках розтягувальних мікронапружень, а зміщення до більших частот – стискувальних мікронапружень [30].

1.4 Методи отримання та основні властивості плівок CdS, легованих рідкісноземельними металами

Сульфід кадмію (CdS) є одним з найбільш вивчених напівпровідникових матеріалів з шириною забороненої зони 2,42 eV при кімнатній температурі [31]. Він знаходить широке застосування в галузях мікроелектроніки, оптоелектроніки та геліоенергетики [32]. Зокрема, CdS використовується в якості віконного шару в найбільш розповсюдженому з тонкопліткових СЕ на основі ГП n-CdS/p-CdTe [33].

Традиційно плівки чистого CdS найчастіше отримують хімічними (хімічне осадження з розчину [34], спрей-піроліз [35], та ін.) та вакуумними (термічне випаровування [36], випаровування в квазізамкненому об'ємі, магнетронне розпилення [37], тощо) методами, що описано в багатьох дослідженнях. В той же час, на сьогодні існує небагато робіт, присвячених вивченню плівок сульфиду кадмію, легованих рідкісноземельними елементами, що робить даний напрям актуальним для досліджень. Більшість існуючих робіт присвячені вивченню квантових точок [38], нанодротів [39], наночастинок [40], чи нанокристалів [41–43]

У роботах [44,45] досліджувались тонкі шари CdS, леговані рідкісноземельним металом диспрозієм (Dy), що отримувались методом хімічного осадження з розчину [44] та спрей-піролізу [45]. Автори вивчали структурні, оптичні та електрофізичні характеристики плівок з різним ступенем легування та порівнювали їх з властивостями нелегованого матеріалу.

На рис. 1.4 представлені дифрактограми чистих та легованих диспрозієм плівок CdS з різним ступенем легування.

В результаті досліджень встановлено, що в досліджуваних шарах спостерігалась змішана структура гексагонального і кубічного типів ґратки з переважальною орієнтацією [111]. При цьому величина періоду ґратки матеріалу збільшувалася при введенні легуючої домішки від 0,573 нм для

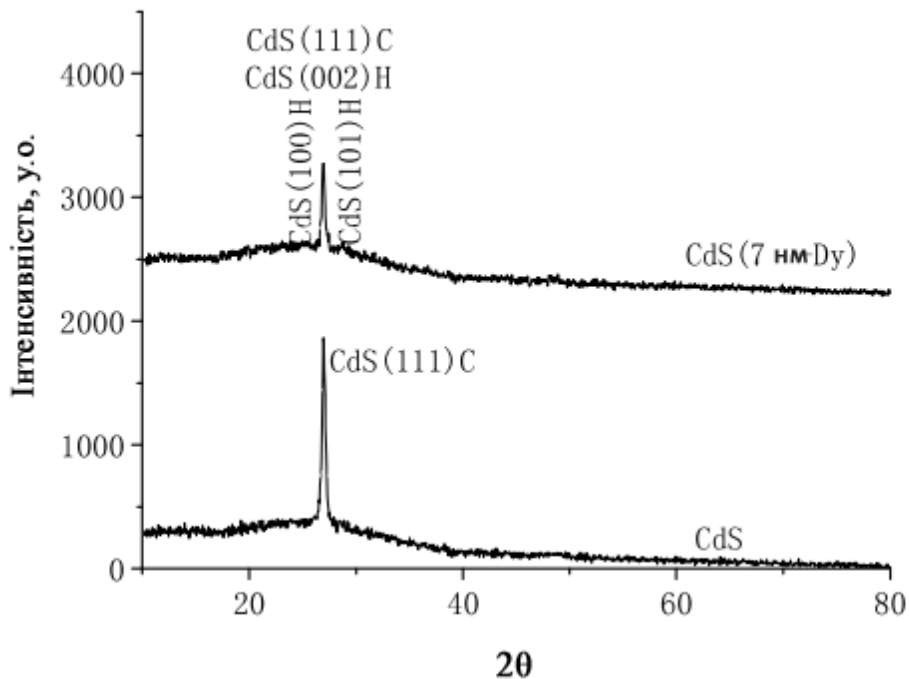


Рисунок 1.4 – Дифрактограми чистого та легovanого диспрозієм CdS [44]

чистих плівок до 0,574 нм для легovanих [44]. В той же час, автори роботи [45] спостерігали гексагональну ґратку з переважальною орієнтацією [101]. Параметр ґратки a легovanих плівок спочатку збільшувався від $a = 0,414$ нм (при вмісті Dy 1%) до 0,416 нм (при вмісті Dy 3%), а потім знову поступово зменшувався до 0,414 нм (при вмісті Dy 5%). У випадку параметра ґратки c зафіксовано мінімальне значення 0,672 (при вмісті Dy 2%), максимальне – 0,674 (при вмісті Dy 3%).

У роботі [44] була виявлена тенденція до зростання середнього розміру зерен у шарах при легуванні плівок. В зразках, легovanих диспрозієм, середній розмір зерен був більший, в порівнянні з чистими плівками, та досягав значень 31,9 нм (при 26,2 нм у нелегованих). Поверхня легovanих плівок була більш гладкою, а форма зерен – більш округлою. Однак, автори роботи [45] показали, що збільшення середнього розміру кристалітів у плівках характерно тільки при легуванні диспрозієм у невеликих

концентраціях. Виявлено, що розмір зерен спочатку зростає від 38,3 нм у чистих плівок до 39,4 у легованих 1% диспрозію, а потім поступово зменшується до 27,4 нм при збільшенні ступеню легування до 5%.

Дослідження оптичних властивостей плівок виявили, що вони мають досить високі значення коефіцієнта пропускання у діапазоні видимого світла, які сягають 75% [44] та можуть навіть перевищувати 80% [45]. У роботі [45] найвищі значення коефіцієнту пропускання мають плівки леговані 5% диспрозію (до >80%), найменші – леговані 1% диспрозію ($\leq 75\%$) На рис. 1.5 зображено залежність спектрального розподілу коефіцієнта пропускання вивчених зразків. Як видно з рисунку, спостерігається деяке покращення пропускання світла плівками при їх легуванні малою концентрацією домішок, однак потім коефіцієнт пропускання зразків зі збільшенням ступіня легування зменшується.

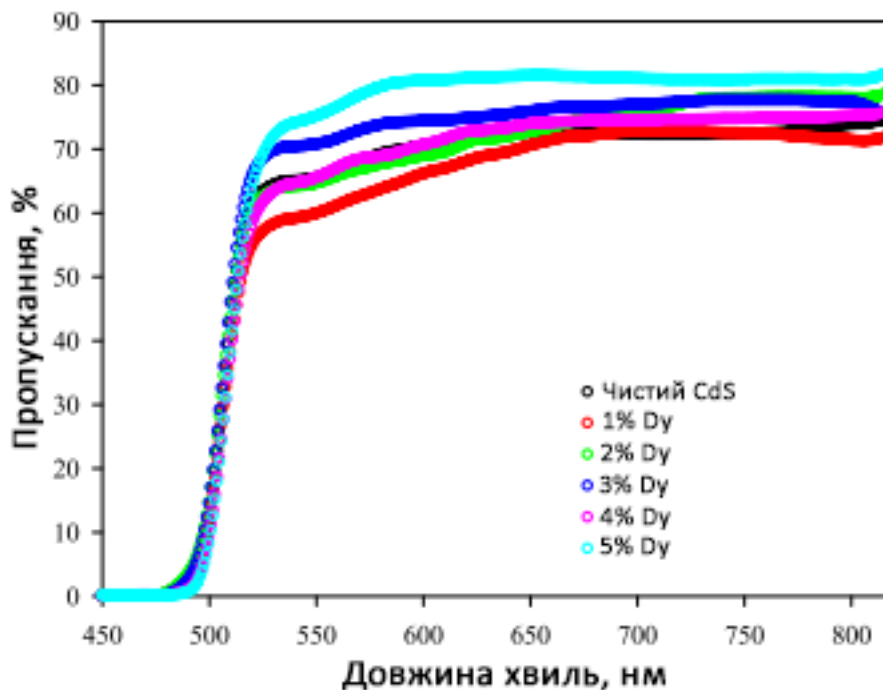


Рисунок 1.5 – Спектри пропускання плівок CdS (чистих, та легованих Dy) [45]

Також, авторами роботи [44] було виявлено, що легування диспрозієм приводить до незначного звуження оптичної ширини забороненої зони та

покращення електрофізичних властивостей шарів – збільшення концентрації вільних носіїв заряду та зменшення питомого опору плівок.

1.5. Методи отримання, основні властивості та застосування плівок $Cd_{1-x}Zn_xS$

Для підвищення ККД плівкових сонячних перетворювачів та оптимізації їх робочих параметрів відбувається постійний пошук нових підходів до створення приладів. Одним з шляхів розвитку в даній галузі є використання альтернативних функціональних шарів замість традиційних. Для цього досить часто використовується легування сполук A_2B_6 , які широко використовуються при створенні приладів електроніки, ізовалентними домішками. $Cd_{1-x}Zn_xS$ – твердий розчин сполук CdS та ZnS , які широко використовуються в напівпровідниковій електроніці. Зміна його складу дає змогу гнучко регулювати структурні (параметр ґратки) та оптичні (ширина забороненої зони, пропускання і відбивання світла) властивості і отримувати шари з заданими характеристиками.

Тонкі шари твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xS$, що використовуються в якості віконного шару сонячних перетворювачів, можуть бути отримані за допомогою багатьох методів: з газової фази [46], пульсуюче лазерне випаровування [47], вакуумне випаровування [48], магнетронне розпилення [49] та інші. Проте, найбільш широко розповсюджені хімічні методи отримання плівок – спрей-піроліз [50,51] та хімічне осадження з розчину [52,53].

За основними структурними характеристиками плівки твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xS$ має спільні риси з вихідними сполуками A_2B_6 (CdS , ZnS), на основі яких він утворений, що є характерним для таких матеріалів. Типові дифрактограми $Cd_{1-x}Zn_xS$ з різними концентраціями цинку x , що досліджувались в праці [54], представлені на рис. 1.6. На дифрактограмах

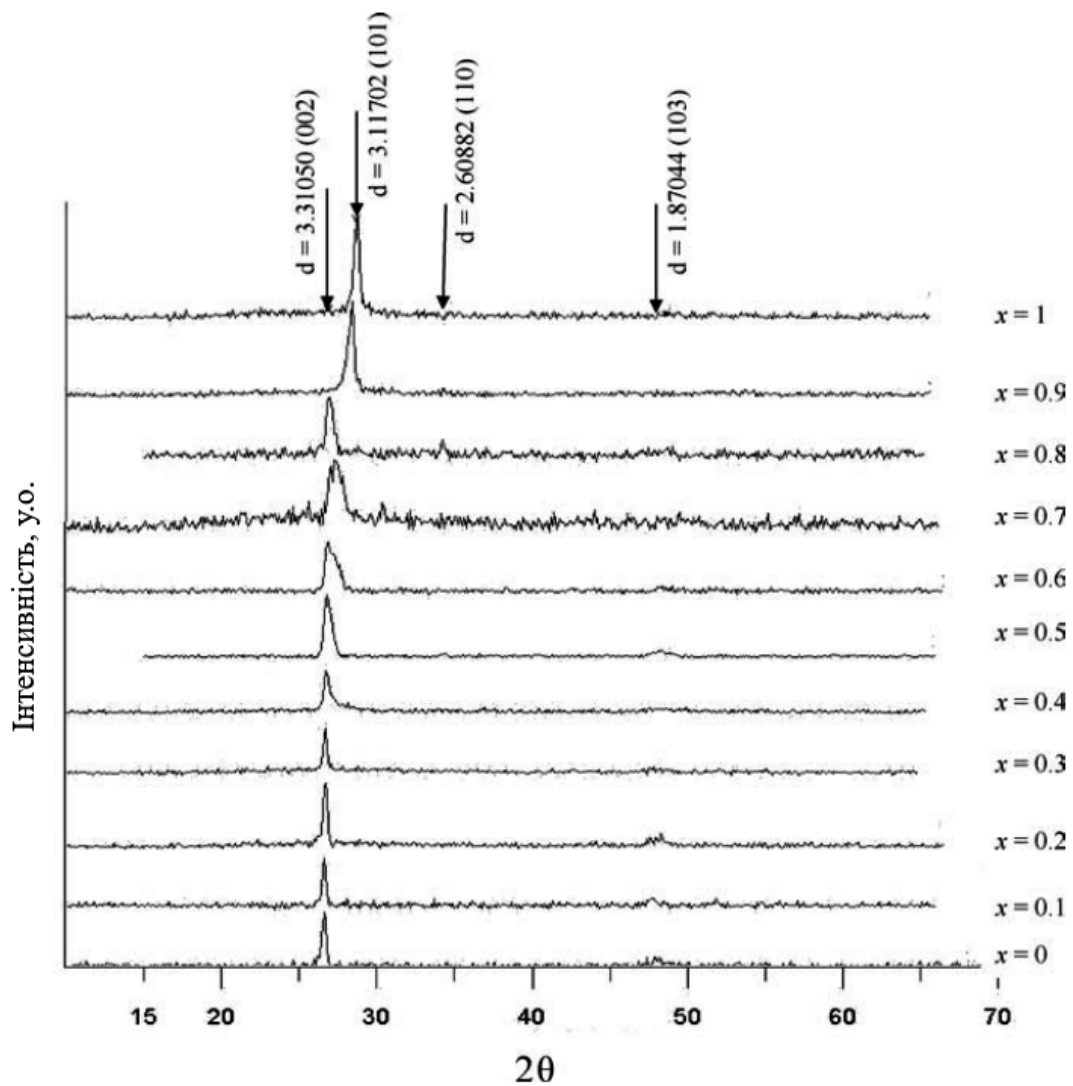


Рисунок 1.6 – Типова дифрактограма від плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ з різним вмістом цинку x [54]

спостерігається зміщення домінуючого піку зі зростанням вмісту цинку x , та зміна типу кристалічної структури матеріалу [54]. Результати рентгеноструктурних досліджень показують, що плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, в залежності від складу, мають гексагональну [55,56] або кубічну [56] структуру, з переважаючою орієнтацією [002] у першому випадку і [111] у другому. Зі зростанням вмісту цинку у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ спостерігається тенденція до зменшення сталої ґратки твердого розчину та розміру зерен у плівках [49,54–56], а також відбувається фазовий перехід від гексагональної до

кубічної фази при $x \geq 0,7$ [54]. Залежність сталих ґратки від концентрації цинку у плівках $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ наведена на рис. 1.7.

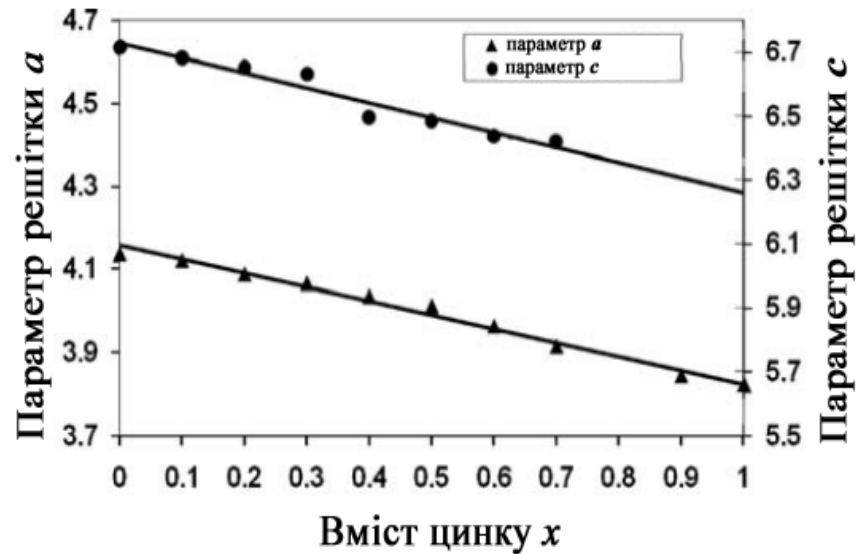


Рисунок 1.7 – Залежність сталої ґратки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ від концентрації цинку x [54]

Оскільки плівки твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ розглядаються в якості заміни традиційного віконного шару CdS в тонкоплівкових ФЕП, то варто звернути особливу увагу на його оптичні властивості.

У праці [54] досліджувалися оптичні коефіцієнти пропускання плівок CdS та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ з різними концентраціями цинку (рис 1.8). Результати досліджень показали, що пропускання плівок значно зростає у діапазоні >500 нм для чистого CdS та >340 нм для чистого ZnS . Плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ мають границю поглинання, після якої відбувається зростання пропускання, в діапазоні між цими значеннями. Подібний характер залежностей спостерігався також в інших працях [48,50].

На рис. 1.9 показано спектральний розподіл коефіцієнту поглинання в діапазоні видимого світла. Як показує дослідження [48], поглинання плівок планомірно зменшується зі збільшенням вмісту цинку і коефіцієнту пропускання.

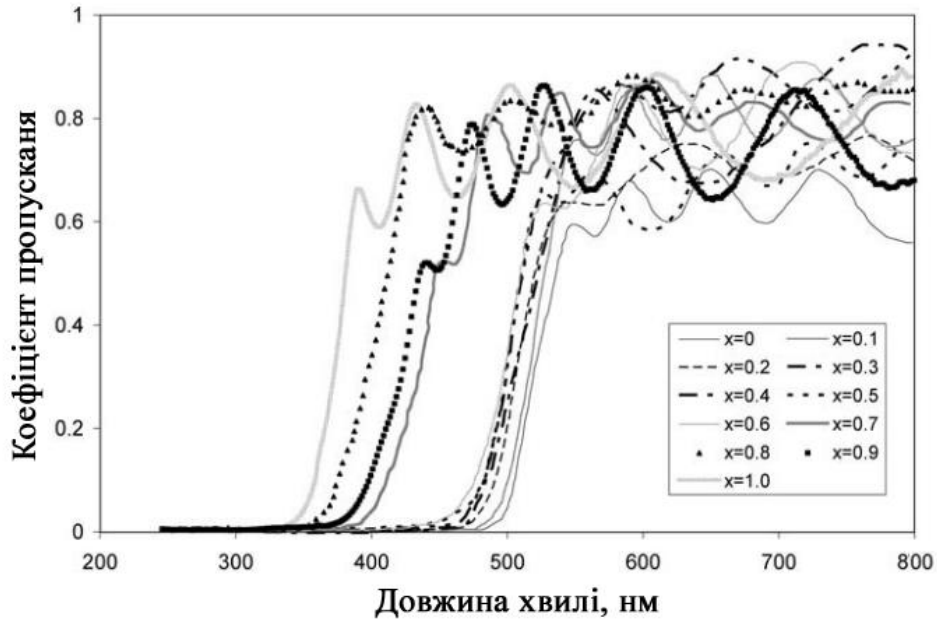


Рисунок 1.8 – Спектр пропускання плівок твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ з різною концентрацією цинку x [54]

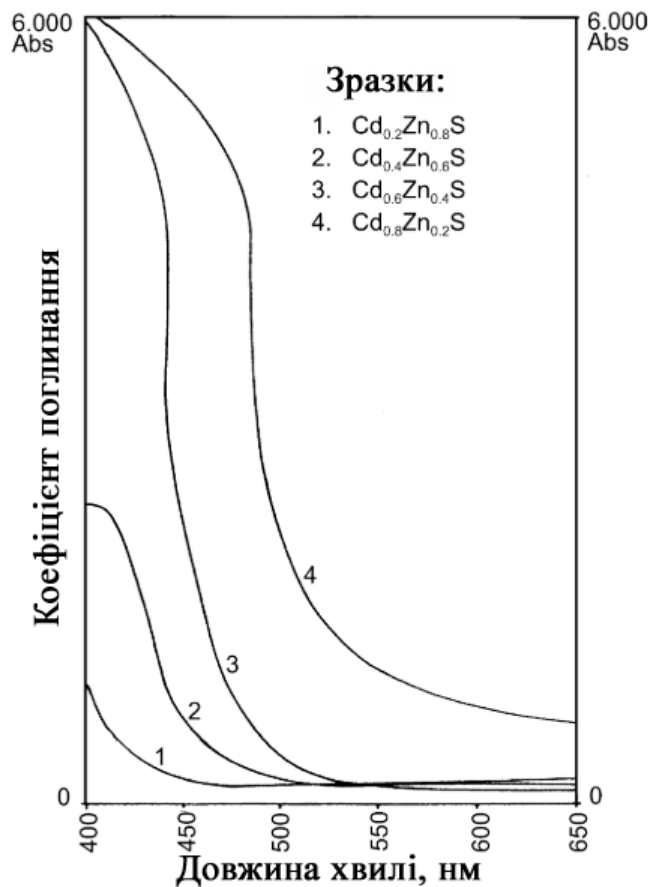


Рисунок 1.9 – Спектральний розподіл коефіцієнту поглинання тонких плівок CdS та твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ з різною концентрацією цинку x [48]

Одна з найважливіших оптичних властивостей матеріалу плівок є їх ширина забороненої зони. У випадку плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ E_g визначається концентрацією домішки цинку і змінюється від значень характерних для CdS ($E_g \approx 2,4$ еВ [57]) до значень властивих ZnS ($E_g \approx 3,7$ еВ [58]), що є перевагою матеріалу в порівнянні з традиційним матеріалом вікна CdS . У праці [59] автори визначили ширину забороненої зони твердого розчину в залежності від зміни концентрації цинку з використанням моделі Таутца-Елліотта-Тойозави (рис. 1.10). Як видно з рисунку, E_g збільшується з ростом концентрації домішки цинку. Використання у якості віконного шару потрібного твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ з більшою шириною забороненої зони ніж традиційний CdS дозволяє зменшити оптичні втрати, що відбуваються через часткове поглинання падаючого опромінення у віконному шарі приладу. В свою чергу це приводить до підвищення струму короткого замикання СЕ [60].

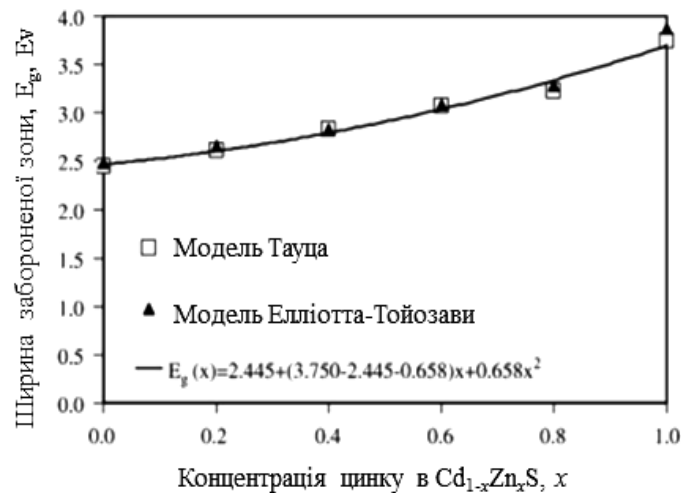


Рисунок 1.10 – Вплив концентрації цинку на ширину забороненої зони плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ з різним вмістом цинку x [59]

Підсумовуючи результати досліджень можна стверджувати, що зміна концентрації цинку в плівках твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ значним чином впливає на їх структурні (розмір кристалітів, величина сталих ґратки) та

оптичні (ширина забороненої зони, пропускання та поглинання світла) характеристики матеріалу. Підбір даних параметрів, які грають визначальну роль для ефективності роботи сонячних перетворювачів, дозволить оптимізувати робочі характеристики та підвищити ККД приладів.

1.6 Структурні та оптичні властивості твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Телурид кадмію відноситься до групи сполук A_2B_6 . Це єдиний матеріал у цій групі який може бути отриманий як n так і p -типу провідності. CdTe звичайно має структуру сфалериту 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. 1.11. 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.

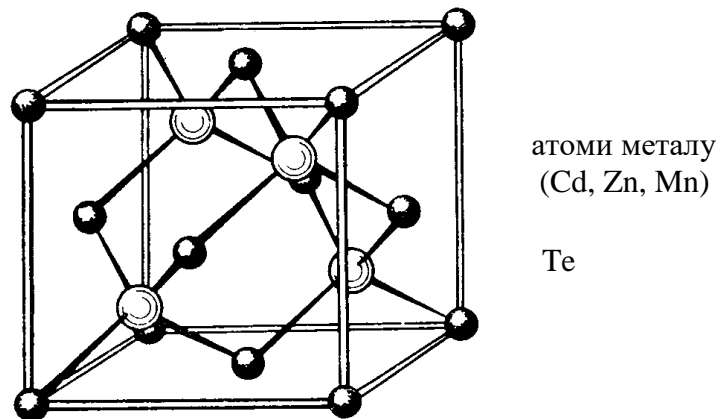


Рисунок 1.11 – Кристалічна структура CdTe сфалеритної фази та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

У загальному випадку механізм утворення твердого розчину на основі CdTe полягає у взаємному заміщенні атомів за підґраткою металу (Cd , Zn , Mn), тоді як концентрація атомів у підґратці халькогену (Te) залишається

незмінною. Відповідно основні фізичні характеристики твердих розчинів можуть набувати проміжних властивостей порівняно з базовими бінарними сполуками. Наприклад, у твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $x=0,1$ відбувається зменшення параметру кристалічної ґратки матеріалу, що супроводжується збільшенням його ширини забороненої зони, разом з тим твердий розчин з таким відносно невеликим вмістом цинку все ще має властивості наближені до чистого CdTe (рис. 1.12).

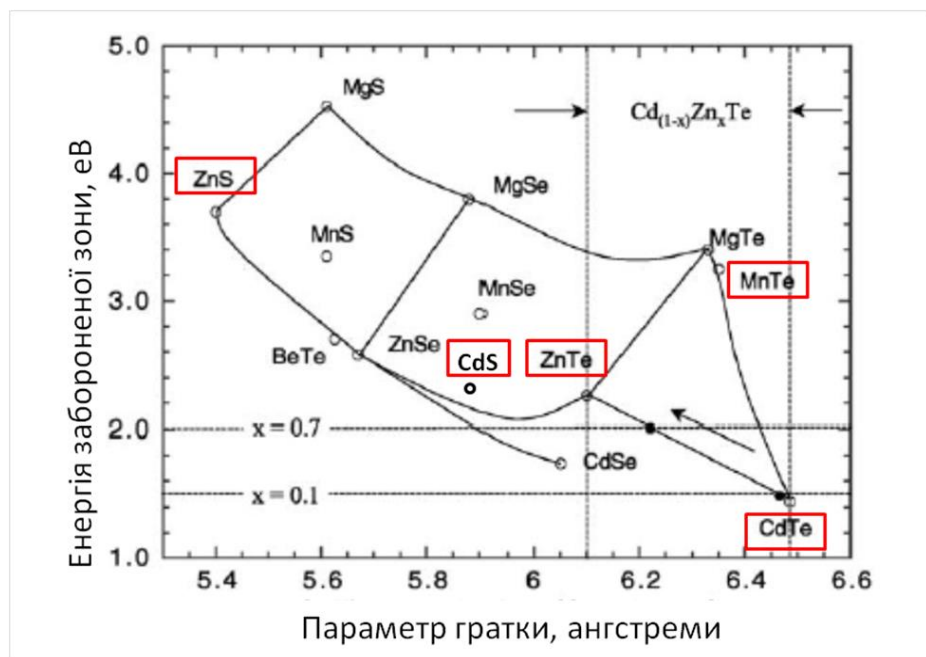


Рисунок 1.12 – Залежність ширини забороненої зони деяких напівпровідникових матеріалів від їх періоду ґратки. Пунктиром показані значення параметра ґратки твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та відповідні енергії E_g при $x=0,1$ та $x=0,7$

Водночас подальше збільшення концентрації цинку у матеріалі до значень $x=0,7$ приводить до наближення значень параметру кристалічної ґратки твердого розчину та ширини його забороненої зони до таких, що відповідають чистому ZnTe (рис. 1.12). У свою чергу зміна ширини забороненої зони приводить до зміни основних оптичних та електрофізичних параметрів напівпровідникового матеріалу.

Структурні властивості потрійних розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ подібні до властивостей базових сполук A_2B_6 . Тобто, як правило, кристали та плівки

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ мають кубічну структуру з текстурою росту [111]. На дифрактограмах крім відбиттів від кристалографічної площини (111) також можуть фіксуватися відбивання від площин (220), (200), (220), (311) та (222) [61]. Присутність невеликої кількості гексагональної вюрцитної фази може спостерігатись у плівках поганої кристалічної якості, отриманих в нерівноважних технологічних умовах.

Введення атомів ізовалентної домішки (цинку або марганцю) у CdTe викликає загальну деформацію кристалічної ґратки та зменшення її сталої. У загальному випадку залежність сталої ґратки від концентрації цинку має лінійний вигляд (рис. 1.13).

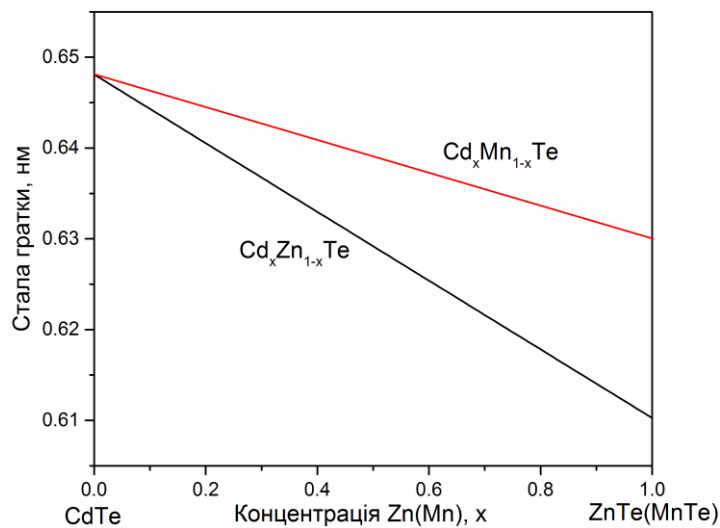


Рисунок 1.13 – Залежність сталої ґратки твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

При цьому залежність a - x 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 твердого розчину приводить до зміщення дифракційних ліній у бік більших значення кутів 2θ як показано на рис. 1.13 (а).

Присутність атомів домішки спричиняє до виникнення мікронапружень та додаткових протяжних дефектів у кристалічній ґратці матеріала, що проявляється у збільшенні півширини дифракційних піків. Залежність півширини дифракційних піків від концентрації домішки звичайно має вигляд параболи з максимумом при $x=0,5$, коли ґратка твердого розчину найбільш розупорядкована (рис. 1.14 (б)) [62,63].

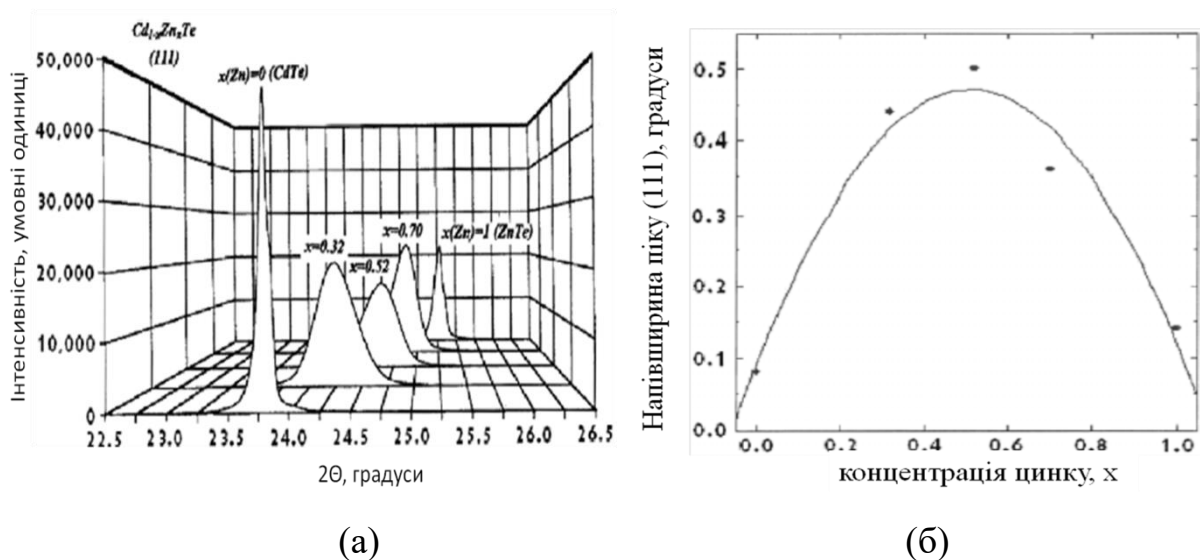


Рисунок 1.14 – Вплив концентрації Zn на структурні властивості твердого розчину Cd_{1-x}Zn_xTe: положення та форма дифракційного піку, що відповідає відбиванню від кристалографічної площини (111) (а); залежність півширини дифракційного піку (111) від концентрації Zn (б)

Оптичні властивості твердих розчинів головним чином визначаються шириною забороненої зони, яка теж залежить від концентрації домішки. У випадку розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe та Cd_{1-x}Mn_xTe експериментально та теоретично було встановлено, що така залежність досить добре описується лінійними функціями:

$$(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}, T = 300 \text{ K}): E_g(\text{eV}) = 1,51 + 0,606 \cdot x \quad [64], \quad (1.2)$$

$$(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}, T = 300 \text{ K}): E_g(\text{eV}) = 1,51 + 1,316 \cdot x \quad [65]. \quad (1.3)$$

Як видно з рис. 1.15 ширина забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ може змінюватись у ширшому діапазоні ніж $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

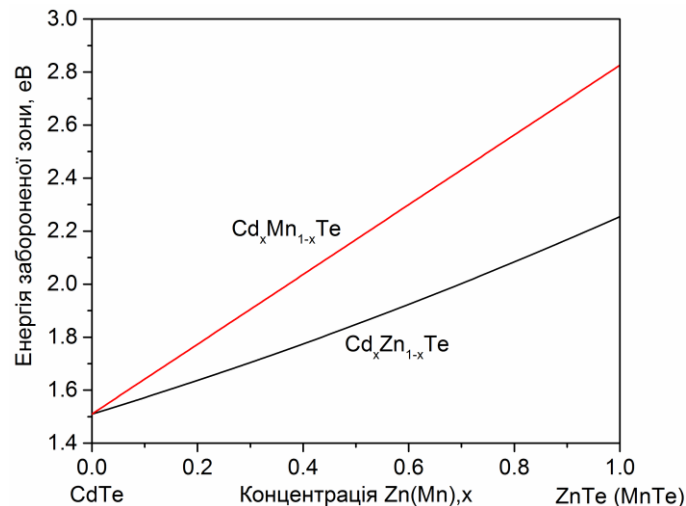


Рисунок 1.15 – Вплив концентрації цинку (марганцю) на ширину забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ (залежності побудовані згідно співвідношень (2) та (3))

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

Типовий спектр ФЛ твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (рис. 1.16) умовно можна поділити на декілька ділянок: (i) крайова або екситонна ФЛ, яка включає піки пов'язані з наявністю вільних (^0X) 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 (а іноді третього) 2LO порядку; (iii) випромінювання зумовлене так званим А–центром який являє собою комплекс акцепторної

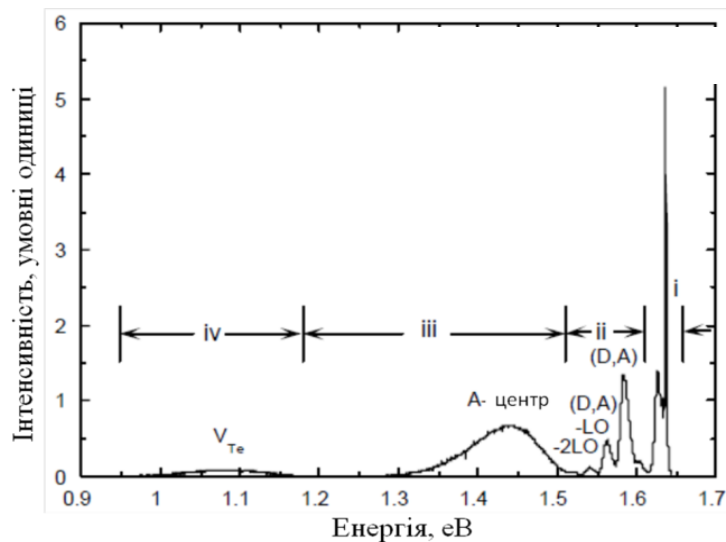


Рисунок 1.16 – Типовий спектр ФЛ кристалу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ $x = 0,1$ [66]

вакансії кадмію (V_{Cd}) з донором; (iv) – випромінювання пов’язане з переходом носіїв валентна зона – вакансія телуру (V_{Te}) донорного типу [67]. За положенням екситонних ліній зазвичай з високою точністю можна визначити ширину забороненої зони матеріалу.

Необхідно відзначити, що присутність на досліджених спектрах екситонної ФЛ є ознакою високої кристалічної якості матеріалу. Навпаки у випадку коли матеріал характеризується високою концентрацією протяжних дефектів та (або) значним рівнем мікронапружень на спектрах ФЛ 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) [68].

Загально відомо, що зв’язані екситони (A^0X) утворюються не тільки за рахунок власних 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 [66]. Присутність залишкових домішок металів пов’язана з складністю очищення вихідних матеріалів Cd, Te, Zn, Mn.

Таким чином, з спектрів ФЛ можна визначати ширину забороненої зони твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та відповідно концентрацію домішок згідно співвідношень (1.2)–(1.3). Також аналіз спектрів ФЛ дозволяє дослідити домішкові стани у напівпровідниках та оцінити кристалічну якість матеріалу. Така універсальність робить цей метод ключовим при дослідженні кристалів та плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [69].

Особливості утворення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ достатньо детально досліджені завдяки вивченню структури оптичних фононів методом Раманівської спектроскопії [69].

На раманівських спектрах від $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (рис. 1.17), 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)

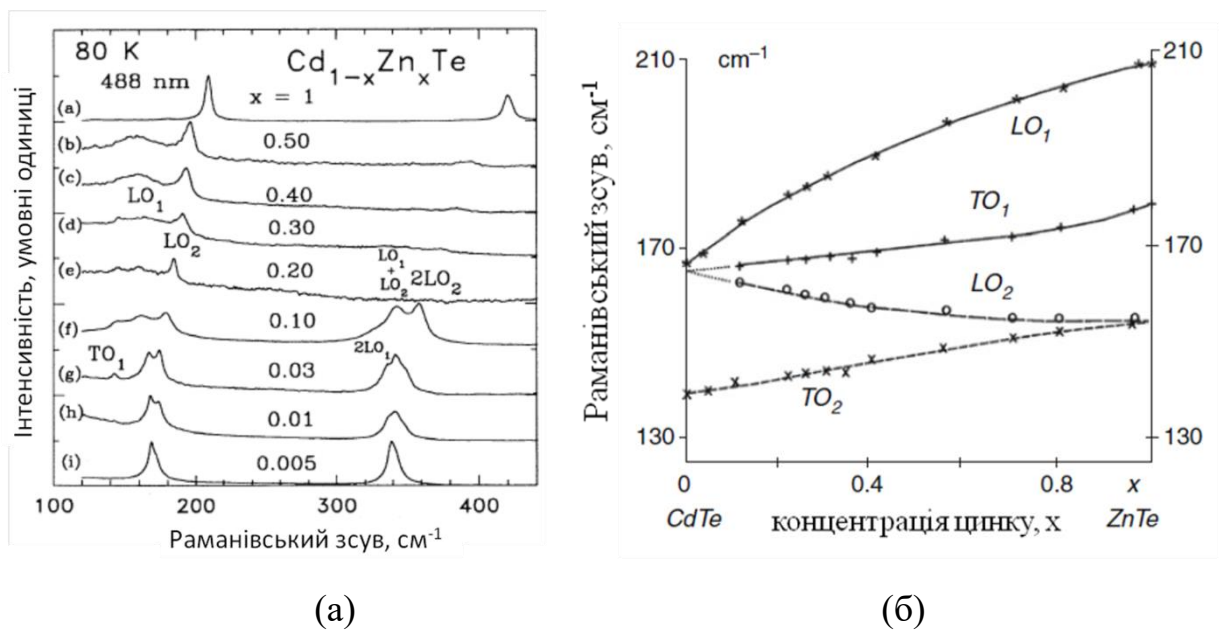


Рисунок 1.17 – Вплив концентрації цинку на спектри фононних коливань твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: (а) раманівські спектри від плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з різними значеннями x ; залежність положення основних мод коливань CdTe (LO_1 , TO_1) та ZnTe (LO_2 , TO_2) від концентрації цинку (б) [69,70]

та $Zn-Te$ (LO_2 , TO_2). Зміна властивостей фононних коливань у напівпровідниковому матеріалі при зміні значення x чітко прослідковується за величиною зміщення основних мод коливань відносно їх положення у чистих сполуках. Таким чином, за дисперсійними кривими, згідно частотного положення мод коливань LO_1 , TO_1 , LO_2 та TO_2 можна оцінити, наприклад, концентрацію цинку у твердому розчині $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Необхідно відзначити, що для кристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, є характерним утворення включень Te , що супроводжується різким зниженням якості матеріалу [69]. Такі включення також можуть бути легко ідентифіковані за допомогою раманівської спектроскопії [71].

1.7 Основні методи одержання та застосування плівок $Cd_{1-x}Zn_x(Mn)Te$

На цей час для одержання плівок $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ найбільш широко використовуються наступні хімічні і фізичні методи: металоорганічне хімічне осадження з газової фази [62], металоорганічна епітаксія з газової фази [72], імпульсне лазерне випаровування [73], термічне випаровування [74], молекулярно-променева епітаксія [75], магнетронне розпилення [76], метод гарячої стінки [77]. Серед цих методів випаровування у КЗО може вважатись однією з найбільш перспективних дешевих технологій осадження плівок [78]. Як правило, отримання плівок $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ у КЗО здійснюється за рахунок випаровування шихти визначеного хімічного складу [79] або послідовного нанесення шарів окремих елементів сполуки з наступним відпалюванням багат шарової структури [80]. Використання співвипаровування шихти $CdTe$ та $Zn(Mn)Te$ з різних джерел може бути ще більш перспективним, оскільки у цьому випадку можна очікувати точного регулювання концентрації складових у матеріалі, що одержується.

Характерної особливістю плівок твердих розчинів порівняно з масивними матеріалами є їх більш дефектна структура. У більшості випадків

тонкі шари місять велику кількість протяжних дефектів (дислокацій, пор, меж зерен, включень). Особливо це стосується полікристалічних плівок нанесених на неорієнтовані підкладки. У свою чергу ці особливості плівок впливають на їх структурні, оптичні та електричні властивості. Дефектна структура тонких шарів дуже чутлива до технології отримання матеріалу та може бути оптимізована шляхом визначення оптимальних умов нанесення [78].

Детальне вивчення структурних та оптичних характеристик плівок $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ було проведено у працях [62,81,82]. Там було показано, що на властивості плівок впливає метод і фізико–технологічні умови нанесення, зміна хімічного складу і дефектна структура матеріалу.

Зростаючий інтерес до детекторів жорсткої радіації, що можуть працювати при кімнатній температурі дав розвиток технологіям використанням напівпровідникових сполук з більш широкою $ЗЗ$ порівняно з Si та Ge . Серед усіх відомих детекторних матеріалів, саме $CdTe$ та тверді розчини $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ мають ряд переваг над іншими. Ці сполуки поєднують достатньо високий питомий опір, коефіцієнт поглинання радіації та одне із найбільших значень добутку рухливості і часу життя носіїв заряду $\mu\tau$. Завдяки цьому $CdTe$ та $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ є матеріалами, що потребують найменшої товщини (0,5 мм) для поглинання 90% радіації з енергією 60 кеВ за прикладеної до приладу напруги 100 В. Ці показники є дуже близькими до ідеального детекторного матеріалу [83]. У свою чергу легування $CdTe$ ізовалентними домішками дає можливість отримати матеріал з більшою шириною забороненої зони та відповідно більшим питомим опором та струмом утікання детекторів випромінювання.

Необхідність зниження вартості детекторів та необхідність виготовлення приладів великої площі, насамперед для галузі медичної діагностики, привели до поглибленого вивчення можливостей використання як детектувального матеріалу товстих полікристалічних плівок (товщина більше 30 мкм) замість масивних монокристалів [84]. Добре відомо, що на

наш час існує достатньо велика кількість методів, що дозволяють виготовляти плівки сполук A_2B_6 та твердих розчинів на їх основі значної площі. При цьому, для більшості методів, вартість плівкових зразків значно менша масивних кристалічних.

Теоретичні розрахунки проведені у праці [85] показують, що для ефективного детектування радіаційного випромінювання з енергією близькою до 10 KeV при кімнатних температурах потрібно використовувати твердий розчин $Cd_{1-x}Zn_xTe$ зі значною концентрацією цинку ($x = 0,8$) (рис. 1.18). При цьому одержання якісного детектувального матеріалу з високою концентрацією цинку та рівномірним його розподілом за об'ємом матеріалу це складне технологічне завдання, яке набагато легше вирішити у випадку одержання товстих плівок твердого розчину ніж масивних кристалів.

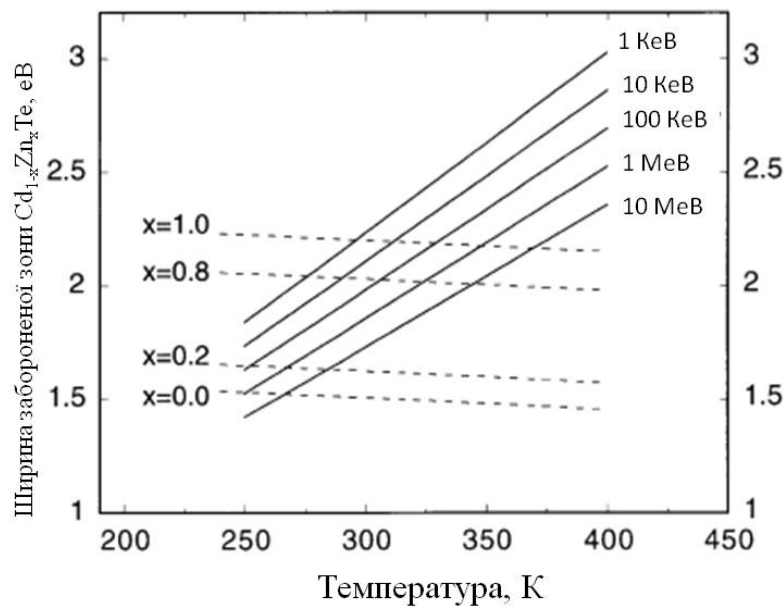


Рисунок 1.18 – Оптимальна ширина забороненої зони твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ у залежності від робочої температури та енергії фотонів, що детектуються [85]

Детектори іонізуючого випромінювання на основі товстих плівок CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ були успішно розроблені у працях [72,82]. Зазвичай такі прилади складаються з поглинального, блокуючого контакту для зменшення

темнових струмів, вуглецевої підкладки та металічних контактів. Враховуючи низький рівень вихідного сигналу фотодетектор обов'язково необхідно підключати до підсилювача сигналу.

Використання твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ як поглинального шару детекторів іонізуючого випромінювання має ряд суттєвих переваг порівняно з $Cd_{1-x}Zn_xTe$. А саме, коефіцієнт сегрегації Mn у CdTe значно менший ніж Zn, що дозволяє отримувати більш рівномірний розподіл домішки. У випадку твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ширину забороненої зони матеріалу при введенні домішки змінюється удвічі швидше ніж у $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (13 меВ при зміні x на 0,01) [86]. Також, як свідчить рис.1.15, ширина забороненої зони розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ може змінюватись у ширшому діапазоні порівняно з $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Детектори на основі монокристалічного $Cd_{1-x}Mn_xTe$ були розроблені у праці [86]. Необхідно відзначити, що можливість виготовлення детекторів з використанням товстих плівок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ майже не досліджена.

У галузі фотовольтаїки найбільш перспективним вважається використання плівок $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ в якості поглинального шару верхнього елемента тандемних СЕ (рис. 1.19) де нижнім елементом виступає прилад з поглинальним шаром СІGS з шириною забороненої зони $E_g = 1,0$ еВ [87]. У цьому випадку особливо важливою є можливість регулювання ширини забороненої зони твердого розчину завдяки зміні концентрації домішки. Оптимальним для максимальної ефективності тандемного сонячного перетворювача є випадок коли ширина забороненої зони поглинального шару $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ СЕ становить $\sim 1,7$ еВ. У випадку використання твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ таке значення відповідає складу з $x \sim 0,2$. У такому випадку всі фотони які мають енергію більшу ніж 1,7 еВ поглинаються у верхньому шарі ФЕП, а інші, з меншою енергією, поглинаються у нижньому шарі СЕ (СІGS). Як результат, спектр поглинання сонячного фотоперетворювача значно розширюється. Теоретична ефективність тандемних СЕ на базі плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та СІGS у наш час становить біля

40%. Плівки $Zn_{1-x}Mn_xTe$ з високою концентрацією Mn також розглядаються як новий матеріал вікон SE, оскільки є широкозонними.

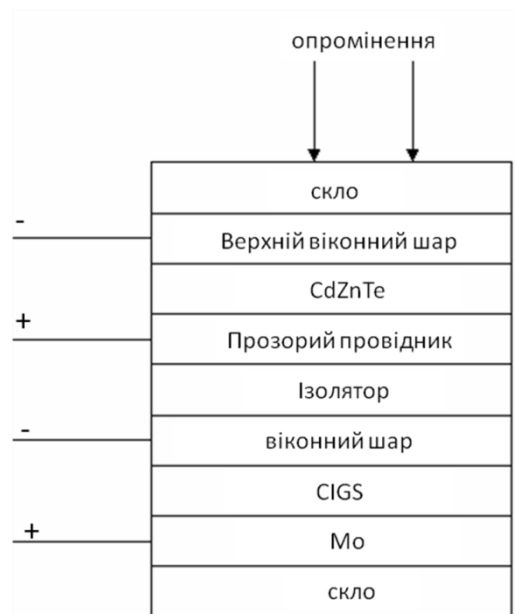


Рисунок 1.19 – Конструкція тандемного сонячного перетворювача на основі плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та CIGS

Інше застосування розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ як поглинального шару SE полягає у створенні матеріалу у якого ширина забороненої зони плавно змінюється за товщиною зразка (так звані варізонні структури). У такому випадку у приладі слід очікувати утворення додаткової електрорушійної сили яка підвищує швидкість переносу заряду, збільшує їх час життя та зменшує швидкість рекомбінації згенерованих світлом вільних носіїв заряду [88].

Також плівки $Cd_{1-x}Zn_xTe$ застосовуються як проміжний шар для погодження кристалічних ґраток поглинального шару CdTe і традиційного тильного контактного шару легованого міддю ZnTe для яких характерна досить велика невідповідність періодів кристалічних ґраток (5,8 %).

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Обладнання та методика одержання плівок сполук A_2B_6 у вакуумі

Плівки халькогенідів кадмію та цинку наносилися у вакуумній установці ВУП–5М (ВАТ “Selmi”, м. Суми) при тиску залишкових газів не більше, ніж $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Необхідність отримання шарів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро– і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у квазі замкненому об’ємі. Даний метод дозволяє наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Одночасно можливе отримання конденсатів, близьких за своїм складом до стехіометричних [7]. 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 [89].

Схема пристрою, що використовувався для отримання плівок халькогенідів, наведена на рис. 2.1. Основним елементом пристрою є керамічний циліндр, який, власне, і виконує роль КЗО, саме в ньому відбувається випарування та конденсація плівок селенідів кадмію та цинку (1, 2). В його нижній частині розташовані випарники (14), які виконані у вигляді вольфрамової або молібденової стрічки. Вибір матеріалу випарника обумовлений високими температурами випарування шихти халькогенідів. Для забезпечення умов нанесення шарів, близьких до термодинамічної рівноваги, та для запобігання конденсації пари компонентів халькогеніду на стінки, керамічний циліндр огорнутий нагрівальними елементами (3, 4). Температура стінок підібрана таким чином, що конденсація матеріалу на них не відбувається. Для термоізоляції випарника застосовані теплові екрани (5–7). До верхньої частини випарного відсіку притискується тримач

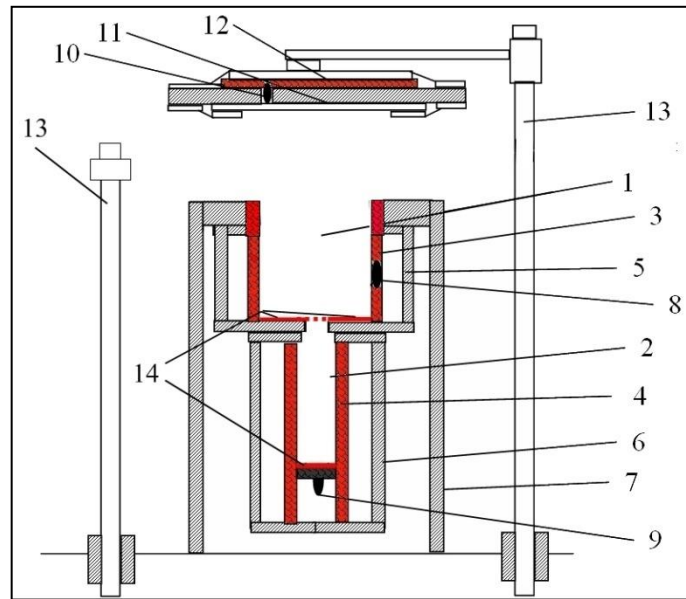


Рисунок 2.1 – Схема пристрою для синтезу плівок CdSe та ZnSe у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівачі стінок; 5-7 – теплові екрани; 8-10 – термопари; 11 – підкладка; 12 – нагрівник підкладки; 13 – штативи; 14 – нагрівальні елементи випарника.

з підкладкою (11), всередині якого знаходиться нагрівальний елемент (12). Для забезпечення контролю за температурою випарника та підкладки використовуються хромель–алюмелеві термопари (8–10), сигнал від яких надходить до універсальних мультиметрів типу АРРА, якими і фіксувалися вищезазначені температури. Для підтримання постійної температури підкладки під час нанесення плівок був використаний одноканальний ПД–регулятор «ОВЕН ТРМ–10».

Плівки халькогенідів кадмію і цинку отримувалися за наступних умов: ZnTe – $T_e = 1073$ К; $T_s = 373–873$ К; час випарування $t = 7–10$ хв; CdS – $T_e = 1073$ К; $T_s = (373–973)$ К; CdTe – $T_e = 973$ К; $T_s = (373–873)$ К; час випарування $t = (10–15)$ хв. Під час нанесення плівок легованих РЕ використовувалася відповідна легована шихта. Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалось у вакуумі. Нанесення тонких шарів халькогенідів кадмію та цинку проводилося на різні типи неорієнтованих підкладок (ситал, скло, скло з нанесеним шаром ІТО).

Плівки ZnSe та ZnSe:Eu наносились на очищені ультразвуком скляні підкладки методом термічного випарування у КЗО з шихти хімічно чистого (99,99 %) та легованого Eu (вміст Eu складав 0.1 %) селеніду цинку (шихта була синтезована в Інституті Монокристалів НАН України, м. Харків) в установці ВУП-5М при тиску залишкових газів $P = 5 \times 10^{-3}$ Па. Умови випарування були наступні: температура випарника була сталою ($T_e = 1073$ К для ZnSe; $T_e = 1123$ К для ZnSe:Eu), температура підкладки змінювалась в інтервалі $T_s = (373 - 573)$ К, час випарування складав $t = 1$ хв. Процес випарування шихти проводився з використанням молібденового «човника».

2.2 Одержання плівок оксидів методом спреї-піролізу

Для отримання плівок оксиду цинку (магнію) методом спреї-піролізу була використана лабораторна установка схематичне зображення якої наведене на рис. 2.2. Установка складається з нагрівника, за допомогою якого проводиться нагрів стальної пластини із закріпленою підкладкою; термопари для реєстрації значень температури підкладки; розпилювального пістолету, який включає: резервуар для розчину прекурсорів, сопло для диспергування. До цього пістолету підключений компресор, який створює повітряний потік для перенесення диспергованих частинок прекурсору від розпилювача до нагрітої підкладки.

Як прекурсор для отримання плівок ZnO було взято розчин дигідрат ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та дистильованої води з концентрацією 0,3 М. Для отримання плівок оксиду магнія, нами був обраний розчин гексагідрат хлориду магнія та дистильованої води з визначеною концентрацією. Для збільшення ступеня розчинності прекурсору до вихідного розчину додавалося декілька крапель HCl. Розпилення отриманого розчину проводилось на скляні підкладки розміром 2,5x2,5 мм, які були очищені за допомогою етанолу. Температура підкладки при цьому змінювалась в діапазоні $T_s = 473-673$ К. Відстань між соплом та поверхнею

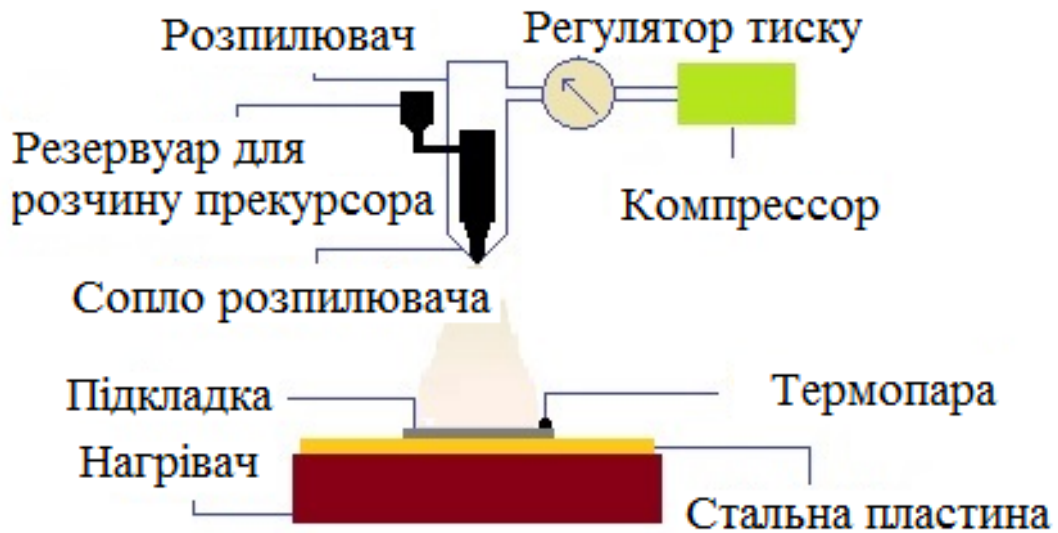


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення експериментальної установки для нанесення плівок ZnO методом спреї-піролізу

підкладки дорівнювала 20 см. Для транспорту диспергованих частинок прекурсору використовувався потік повітря з тиском 0,2 МПа. Швидкість нанесення плівок складала 2 мл/хв при об'ємі розпиленого розчину на один зразок 5 мл. Слід відмітити, що розпилення розчину проводилося циклічно (один розпил в 3 с) для формування плівки без перенасичення прекурсору біля поверхні нагрітої підкладки.

В процесі спреї-піролізу дисперговані частинки прекурсору при наближенні до поверхні нагрітої підкладки піддаються термічному розкладанню, частина продуктів реакції в подальшому випаровується з утворенням плівки оксиду цинку.

2.3 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 [90] за формулою:

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

де k_0 – коефіцієнт форми зерна;
 S_0 – площа ділянки на мікрознімку;
 M – збільшення;
 n_z – число зерен на обраній ділянці.

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

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 [91].

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

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.2)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;
для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.3)$$

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

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 [92]. 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 (2.3)–(2.4) 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 (2.3) та (2.4). 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 мікрдеформацій ε у плівках досліджених

сполук за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [92,93]. 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 [91].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок халькогенідів 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 мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійною згорткою [92,93]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.5)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.6)$$

де $t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1};$

$$c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2};$$

$$\beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2};$$

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

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

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 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію та цинку проводилися на спектрофотометрів СФ–26 та Guangdong 721G в наступних діапазонах довжин хвиль: CdSe – $\lambda = (300–900)$ нм; ZnSe – $\lambda = (300–600)$ нм; ZnO – $\lambda = (350–800)$ нм. 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 [94]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.7)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + \left((1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.8)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.9)$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g селеніду кадмію та цинку нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [7]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.10)$$

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

$h\nu$ – енергія оптичних квантів.

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

В результаті проведення спектрофотометричних досліджень були отримані оптичні спектри пропускання $T(\lambda)$ та поглинання $\alpha(\lambda)$. У подальшому були отримані спектральні залежності коефіцієнтів відбивання $R(\lambda)$, екстинкції $k(\lambda)$, заломлення $n(\lambda)$, реальної $\varepsilon_1(\lambda)$ та уявної $\varepsilon_2(\lambda)$ складових оптичної діелектричної сталої з використанням методики, описаної у праці [95].

Фур'є ІЧ-спектрометрія (FTIR) проводилась з використанням спектрометра Cary 630 (Agilent Technologies, USA). ІЧ-спектри були отримані у режимі повного відбивання (з використанням приставки Diamond ATR). У обох випадках спектральний діапазон частот складав $\nu = (650-4000) \text{ см}^{-1}$.

Товщина одержаних плівок визначалася за методикою, основою на ефекті “окантування” [96] за наступним співвідношенням:

$$d = 1/2 \times n \times N / (\nu_1 - \nu_2) \quad (2.11)$$

де d – товщина плівки;

n – коефіцієнт заломлення відповідного зразка;

N – число піків мінімуму-максимуму у відповідному спектральному діапазоні;

ν_1, ν_2 початкова та кінцева точки діапазону частот у см^{-1} [97].

2.7 Методика дослідження плівок ZTO

Плівки ZTO були нанесені на скляні підкладки методом спреї-піролізу з використанням лабораторної установки детально описаної в [98]. Підкладки були очищені ультразвуком, після чого промиті дистильованою водою і етанолом. Прекурсор складався з водного розчину солей пентагідрату тетраклориду олова (0,25 М) і гексагідрату нітрату цинку (0,5 М), також додавалося декілька крапель азотної кислоти для кращої розчинності солей. Об'єм розчину, що використовувався для отримання плівок, становив 6 мл.

Швидкість розпилення прекурсору дорівнювала 0,2 мл/хв. Відстань від сопла розпилювача до поверхні підкладки становила 23 см, і не змінювалася протягом усього експерименту. Газом-носієм виступало повітря, що подавалося з повітряного компресора під тиском 0,2 МПа. Температура підкладки при нанесенні плівок змінювалася від $T_s = 523$ К до 723 К з кроком 50 К. Вона контролювалася за допомогою хромель-алюмелевої термопари.

Структурні дослідження були проведені на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 Avance A25 з приставкою Lynxeye у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода. При дослідженнях використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за Бреггом-Брентано. Знімання зразків проводилася в режимі безперервної реєстрації у діапазоні кутів 2θ від 20° до 90° , де 2θ – брегівський кут.

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок проводилися з використанням спектрофотометра Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжини хвилі $\lambda = (250-1500)$ нм. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбивання $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбивання світла використовувалась відповідна приставка. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбивання від контрольного зразка. За спектрами відбивання світла $R(\lambda)$, у області слабого поглинання випромінювання, були розраховані спектри заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$ плівок:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}, \quad k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2.12)$$

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції в подальшому визначалася реальна ε_1 та уявна ε_2 частини діелектричної проникності матеріалу з використанням наступних співвідношень [99]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk, \quad (2.13)$$

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

Фактор розсіювання [99] падаючого світла був розрахований за формулою:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2.14)$$

2.8 Методики дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів 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 фотолюмінесценції

Вимірювання спектрів ФЛ були виконані з використанням стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором з фокальною довжиною $\lambda = 1$ м. Збудження забезпечувалося твердотільним лазером з довжиною хвилі 457 нм (2,71 еВ) та накачкою з використанням CW діоду. При вимірюваннях інтенсивність збудження зменшувалась до 9 Вт/см^2 з використанням нейтральних скляних фільтрів. Спектри ФЛ були отримані за допомогою високоефективного фото помножувача з термоелектричним

охолодженням, що працював і режимі підрахунку фотонів. Температура зразка могла варіюватися від кімнатної температури (300 К) до температури 3,6 К з використання гелієвого кріостату замкненого циклу.

3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК СПОЛУК A_2B_6 ОДЕРЖАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

3.1 Вплив температури підкладки на оптичні характеристики нелегованих та легованих европієм плівок ZnSe

В останні роки плівки напівпровідникових сполук A_2B_6 викликають підвищену увагу дослідників завдяки своїм унікальним фізичним характеристикам та їх потенціалу при використанні в якості елементів широкого спектру приладів та пристроїв електроніки, а саме: поглинальних (CdTe, CdSe), віконних (ZnS, ZnSe) та провідних або буферних (ZnO) шарів ФЕП сонячної енергії високої ефективності [4], світлодіодів [100], детекторів випромінювання [7], сцинтиляторів [101], тощо. Серед них шари селеніду цинку (ZnSe) завдяки великій ширині забороненої зони ($E_g = 2.70$ eV) є матеріалом, придатним для широкого приладового використання в оптоелектроніці [102].

Відомо, що впровадження RE (Eu, Dy, Sm, Yb, тощо) у бінарні сполуки приводить до суттєвої зміни їх фізичних властивостей [103]. Саме тому шари легувані іонами рідкоземельного елемента Eu^{3+} останнім часом достатньо інтенсивно досліджується перш за все завдяки їх особливим оптичним характеристикам [103]. З метою з'ясування впливу цієї домішки на оптичні характеристики ZnSe нами проведено дослідження коефіцієнтів відбивання, поглинання та заломлення, реальної та уявної частини оптичної діелектричної сталої, ширини забороненої зони матеріалу нелегованих та легованих плівок.

Спектри пропускання $T(\lambda)$ та відбивання $R(\lambda)$ чистих та легованих Eu плівок ZnSe одержаних при різних температурах підкладки, представлені на рис. 3.1. На спектрах пропускання спостерігаються мінімуми та максимуми інтенсивності, які обумовлені інтерференцією світла у відповідних шарах, що дозволяє говорити про однорідність одержаних плівок. Крім того, необхідно

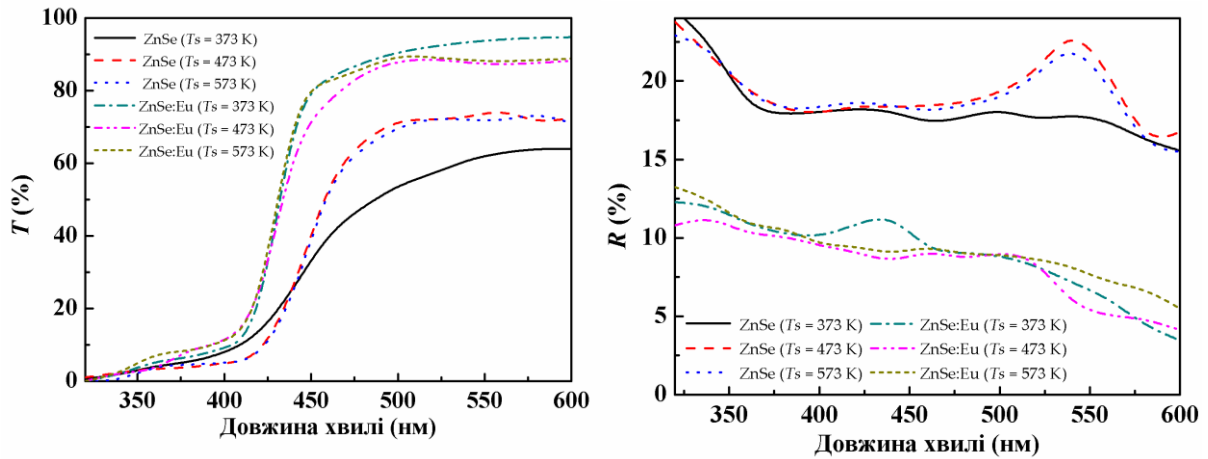


Рисунок 3.1 – Спектри пропускання (а) і відбивання (б) нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

відмітити те, що плівки ZnSe:Eu мають суттєво вищий показник пропускання (80-90 %) ніж чисті плівки ZnSe (55-65 %).

Різниця у вигляді спектральних розподілів коефіцієнтів пропускання та відбивання плівок, одержаних при різних температурах підкладки, пов'язана з їх структурними та субструктурними особливостями [68]. Подібно до спектрів пропускання $T(\lambda)$, спектри відбивання зразків теж містять мінімуми та максимуми інтенсивності, які також пов'язані з явищем інтерференції у однорідних за площею шарах.

Низькі значення показників відбивання отримані як для нелегованих так і для легованих плівок підтверджують їх значний потенціал для використання в якості антивідбивних покриттів у фотоперетворювачах високої ефективності.

Спектри поглинання $\alpha(\lambda)$ та оптичної густини $D(\lambda)$ плівок ZnSe та ZnSe:Eu представлені на рис. 3.2. Необхідно відмітити, що коефіцієнт поглинання шарів при значеннях енергій, більших за оптичну ширину забороненої зони матеріала ($E_g = 2.70$ eV) досягає значень $\alpha = (4.0-8.0) \times 10^4$ см⁻¹. При значеннях довжини хвилі, більшої за «червону межу фотоефекту» (для плівок ZnSe $\lambda_R = 457$ нм) оптична густина плівок суттєво зменшується за величиною з 1.50-1.75 до 0.1-0.5.

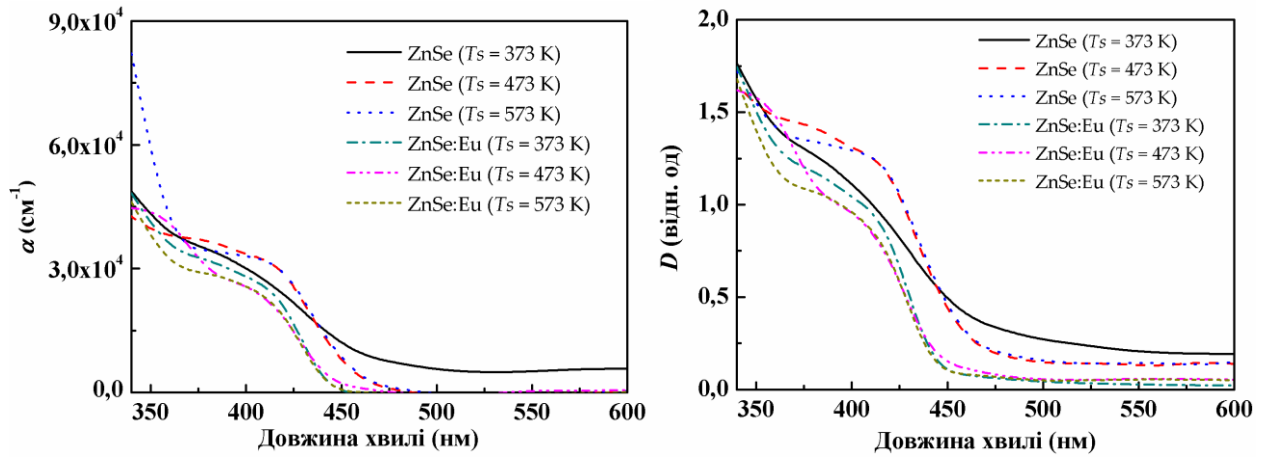


Рисунок 3.2 – Спектри поглинання (а) та оптична густина (б) нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

На рис. 3.3 представлені спектральні розподіли коефіцієнтів ослаблення (екстинкції) $k(\lambda)$ та заломлення $n(\lambda)$ плівок ZnSe та ZnSe:Eu. З рисунка видно, що відповідні залежності для цих плівок є подібними. Коефіцієнти заломлення та екстинкції, відповідно, склали: $n_{\infty} = 1.74\text{-}2.53$; $k_{\infty} = 0.0001 - 0.0004$.

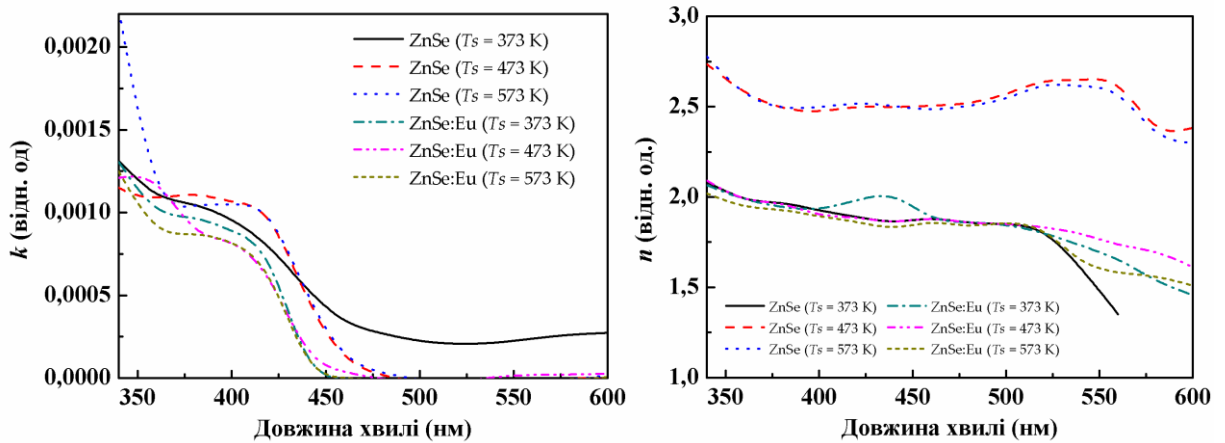


Рисунок 3.3 – Спектральні залежності коефіцієнтів екстинкції (а), та заломлення (б) нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

За розрахованими значеннями k та n в подальшому були визначені реальна $\epsilon_1(\lambda)$ та уявна $\epsilon_2(\lambda)$ частини оптичної діелектричної сталої.

Результати розрахунків наведені на рис. 3.4. Як видно з рисунку ці залежності є подібними до $k(\lambda)$ та $n(\lambda)$. Значення величин монотонно зменшуються при збільшенні довжин хвилі. Необхідно відмітити, що уявна частина оптичної діелектричної сталої $\varepsilon_2(\lambda)$ є суттєво меншою, ніж реальна складова $\varepsilon_1(\lambda)$. При значеннях довжини хвилі $\lambda = 460$ nm ці величини складають: для плівок ZnSe - $\varepsilon_1 = 3.574 - 6.276$; $\varepsilon_2 = 1.2 \times 10^{-4} - 4.9 \times 10^{-4}$; для плівок ZnSe:Eu - $\varepsilon_1 = 3.482 - 3.574$; $\varepsilon_2 = 1.0 \times 10^{-5} - 6.0 \times 10^{-5}$. Отримані результати добре корелюють з даними, представленими у праці [104].

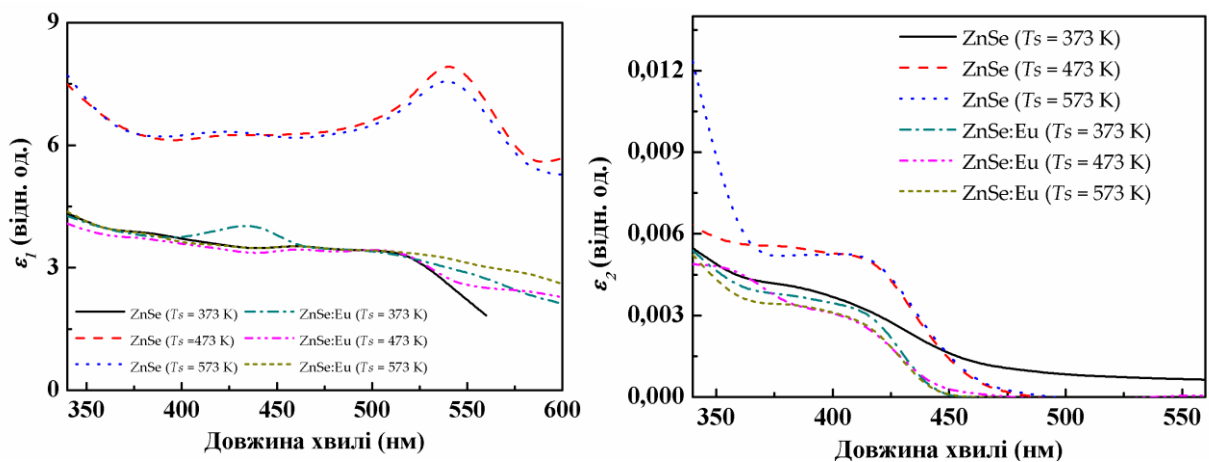


Рисунок 3.4 – Реальна (а) та уявна (б) частини оптичної діелектричної сталої нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

Результати визначення оптичної ширини забороненої зониплівки ZnSe та ZnSe:Eu із залежностей $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ представлені на рис. 3.5 [105]. Подальша екстраполяція лінійної частини цих кривих на вісь $h\nu$ дозволяє визначити E_g зразків.

У випадку нелегованих плівок ZnSe при збільшенні температури підкладки від 373 K до 573 K (вставка на рис. 3.5), ширина забороненої зониматеріалу спочатку дещо зменшувалась від 2,69 eV до 2,63 eV, а потім збільшувалася до 2,68 eV. Даний ефект можна пояснити зміною стехіометрії зразків [106]. Подібний вигляд мала також залежність ширини забороненої зонивід температури підкладки і для зразків ZnSe:Eu.

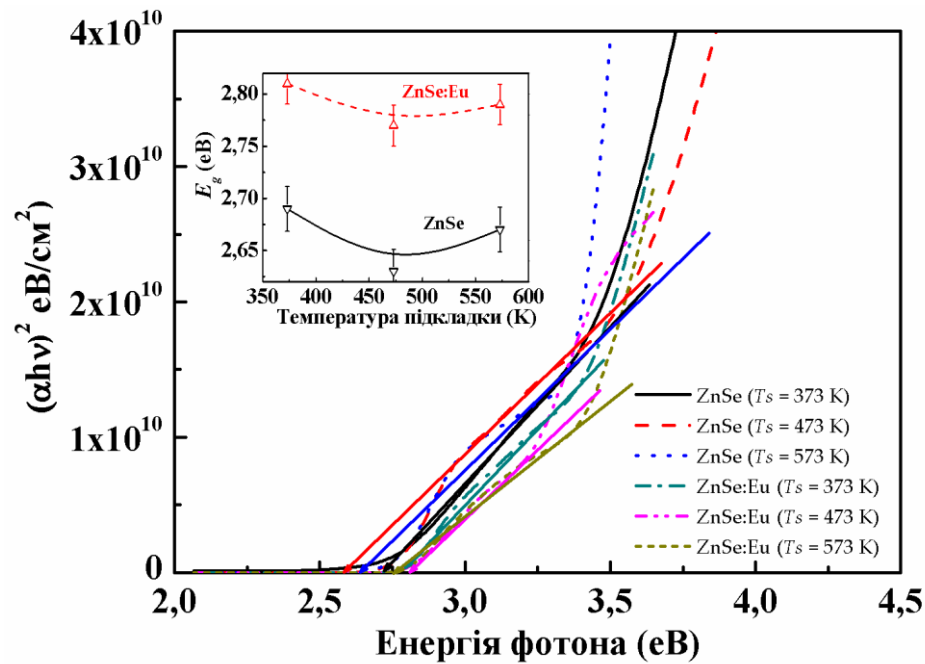


Рисунок 3.5 – $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ залежності для нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe (на вставці наведена залежність ширини забороненої зони матеріалу від температури підкладки)

У цьому випадку значення E_g варіювалося у межах $E_g = (2,77-2,81)$ eV. Скоріш за все збільшення ширини забороненої зони легованих плівок (ZnSe:Eu) викликане наявністю іонів Eu^{3+} у кубічній кристалічній ґратці ZnSe або фотонними переходами у напівпровідниковому матеріалі [103]. Основні результати оптичних досліджень просумовані у таблиці 3.1.

ІЧ- спектроскопія є важливим методом визначення функціональних зв'язків у напівпровідникових матеріалах. На рис. 3.6 представлені спектри від плівок ZnSe та ZnSe:Eu. При значеннях частот $\nu = 742 - 748 \text{ cm}^{-1}$ на спектрах від усіх зразків спостерігалися вібраційні моди Zn-Se, в той час як типові моди, характерні для стискання Zn-Se спостерігалися при частотах $\nu = 855 - 858 \text{ cm}^{-1}$ для плівок ZnSe ($T_s = 473-573 \text{ K}$) та ZnSe:Eu ($T_s = 473 \text{ K}$); при $\nu = 1170 - 1171 \text{ cm}^{-1}$ для плівок ZnSe, ZnSe:Eu одержаних при $T_s = 473 \text{ K}$. Крім того, при частоті $\nu = 888 \text{ cm}^{-1}$ виключно для плівок ZnSe:Eu спостерігався пік, який на нашу думку відповідає присутності оксидної сполуки Eu_2O_3 .

Таблиця 3.1 – Оптичні характеристики плівок ZnSe та ZnSe:Eu

T_s, K	k	n	ϵ_1	ϵ_2	E_g, eV
ZnSe					
373	$3,26 \times 10^{-4}$	1,890	3,574	$1,23 \times 10^{-3}$	2,69
473	$9,17 \times 10^{-5}$	2,505	6,276	$4,62 \times 10^{-5}$	2,63
573	$9,98 \times 10^{-5}$	2,476	6,130	$4,91 \times 10^{-4}$	2,68
ZnSe:Eu					
373	$1,84 \times 10^{-5}$	1,866	3,482	$1,22 \times 10^{-4}$	2,81
473	$3,28 \times 10^{-5}$	1,873	3,507	$1,19 \times 10^{-4}$	2,77
573	$9,21 \times 10^{-6}$	1,890	3,574	$1,21 \times 10^{-4}$	2,79

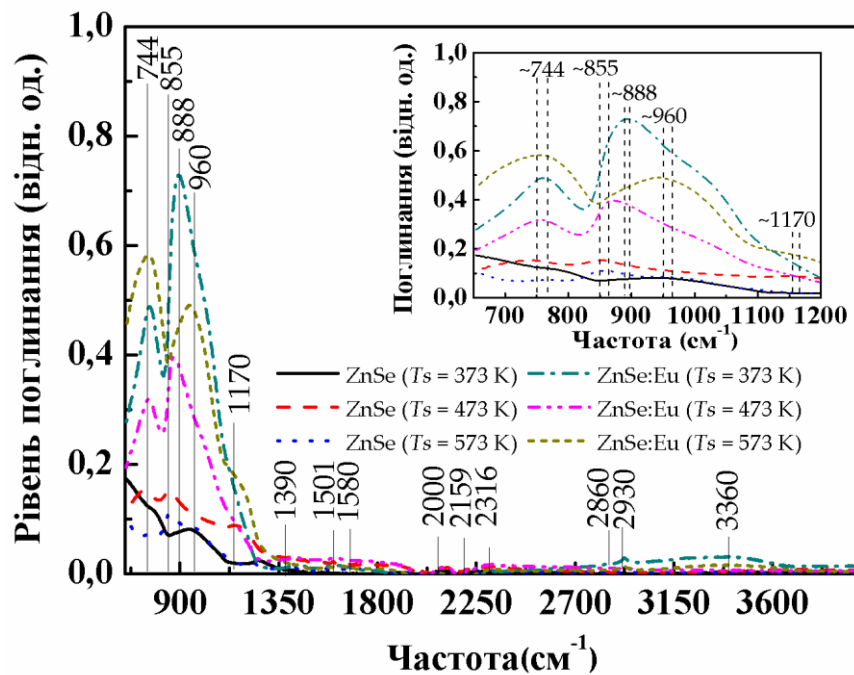


Рисунок 3.6 – ІЧ Фур'є спектри від нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe (на вставці наведена низькочастотна частина спектра)

Крім цього, спостерігалися також додаткові піки при частотах $\nu \sim 955, 1390, 1500, 1580, 2000, 2160, 2315, 2860, 2930$ та 3360 cm^{-1} . Детальна інтерпретація піків на ІЧ-спектрах представлена у таблиці 3.2.

На вставці рис. 3.6, де наведена низькочастотна частина спектра, спостерігається зміщення піків при зміні температури підкладки. Даний

Таблиця 3.2 – Інтерпретація піків на ІЧ-спектрах плівок ZnSe та ZnSe:Eu одержаних при різних температурах підкладки

ZnSe			ZnSe:Eu			Інтерпретація	Посилання
$T_s = 373$ К	$T_s = 473$ К	$T_s = 573$ К	$T_s = 373$ К	$T_s = 473$ К	$T_s = 573$ К		
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$		
744	742	748	744	744	746	Zn-Se розтяг.	[107]
-	855	855	-	858	-	Zn-Se стиск.	[108]
-	-	-	888	-	888	Eu ₂ O ₃	[109]
956	958	958	-	-	960	Se-O розтяг.	[110]
-	1170	-	-	-	1171	Zn-Se стиск.	[111]
-	-	-	1390	1392	1389	N-NH розтяг.	[111]
1502	1505	1502	1501	1502	1502	C-N розтяг.	[110]
1580	1580	1578	1582	1580	1585	O-H розтяг.	[108]
1996	2000	1998	2008	2002	1998	C-N карбоніл	[110]
2159	2152	2160	2148	2156	2159	C-O стиск.	[112]
-	-	-	2316	2314	2316	C-O ₂ стиск.	[110]
-	-	-	2860	2865	2862	C-H	[110]
-	-	-	2930	2930	2927	Підкладка	[110]
-	-	-	3360	-	-	O-H спрозтяг.	[110]

ефект можна пояснити виникненням напружень у плівках внаслідок невідповідності коефіцієнтів теплового розширення ZnSe (ZnSe:Eu) та матеріала підкладки (скла). Схожий ефект спостерігався нами у праці [106], де для дослідження зразків була використана Раманівська спектроскопія. Необхідно відмітити, що при частотах, більших за $\nu=1200 \text{ см}^{-1}$ даний ефект зміщення піків стає незначним [106].

На рис. 3.7 представлені результати визначення товщини плівок з використанням ефекту «окантовування». Нами отримані такі значення товщини шарів $d_{\text{ZnSe}} = (420 - 780) \text{ нм}$; $d_{\text{ZnSe:Eu}} = (280 - 528) \text{ нм}$.

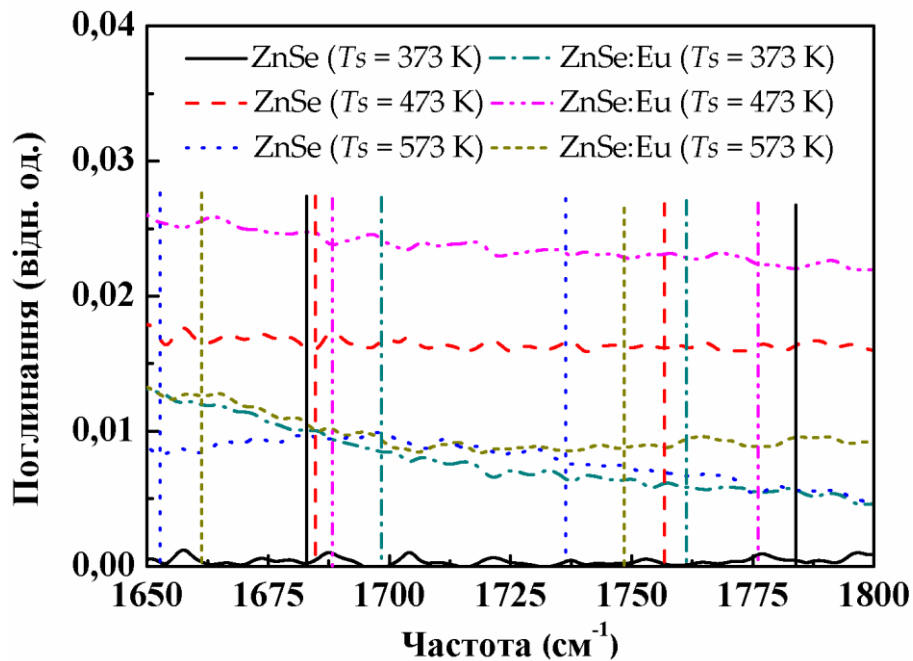


Рисунок 3.7 – Визначення товщини нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

3.2 Вплив температури підкладки на структурні та оптичні характеристики плівок CdS легованих диспрозієм

3.2.1 Морфологія поверхні, фазовий склад та структура плівок CdS:Dy

Сульфід кадмію (CdS) – напівпровідниковий матеріал *n*-типу провідності, що широко використовується для виготовлення фотодетекторів, сенсорів, лазерних матеріалів, люмінофорів, оптичних хвилеводів, нелінійних інтегральних оптичних пристроїв, тощо [113–117]. Завдяки особливостям зонної діаграми, високій прозорості та низькому питомому опору CdS виявився ідеальним матеріалом для використання в якості віконного шару тонкоплівкових ГП СЕ на основі поглинаючих шарів CdTe, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) та інших матеріалів [118–120]. Недавні дослідження показали, що легування сполуки РЕ може покращувати властивості таких віконних шарів [121,122]. Ці домішки приводять до утворення глибоких випромінювальних центрів у сполуках A₂B₆, в результаті чого відбувається оптичне перетворення сонячного випромінювання з пониженням його

частоти, що в свою чергу може підвищити ефективність СЕ. Однак, робіт в яких вивчаються плівки сульфїду кадмію, легованого РЕ дуже мало [44], саме тому вони досліджуються у цій роботі.

Візуальний огляд показав, що досліджені плівки CdS були оптично прозорими та рівномірними за площею. Типові знімки поверхні зразків наведені на рис. 3.8. Як видно з рисунку, середній розмір зерен в плівках визначається фізико-технологічними режимами конденсації та зростає від $D = 0,07$ мкм до 0,2 мкм при підвищенні T_s від 573 до 773 К. Слід відзначити, що отримані значення середніх розмірів зерен є суттєво вищими, ніж у плівках, одержаних традиційно з використанням хімічних методів ($D < 50$ нм). Товщина цих шарів, відповідно до даних профілометрії, становить приблизно (0,5-0,6) мкм. Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) було виявлено присутність у плівках диспрозію (на вставках рис. 3.8). Однак, низька точність методу і мала концентрація легуючої домішки не дозволили точно визначити концентрацію диспрозію у шарах.

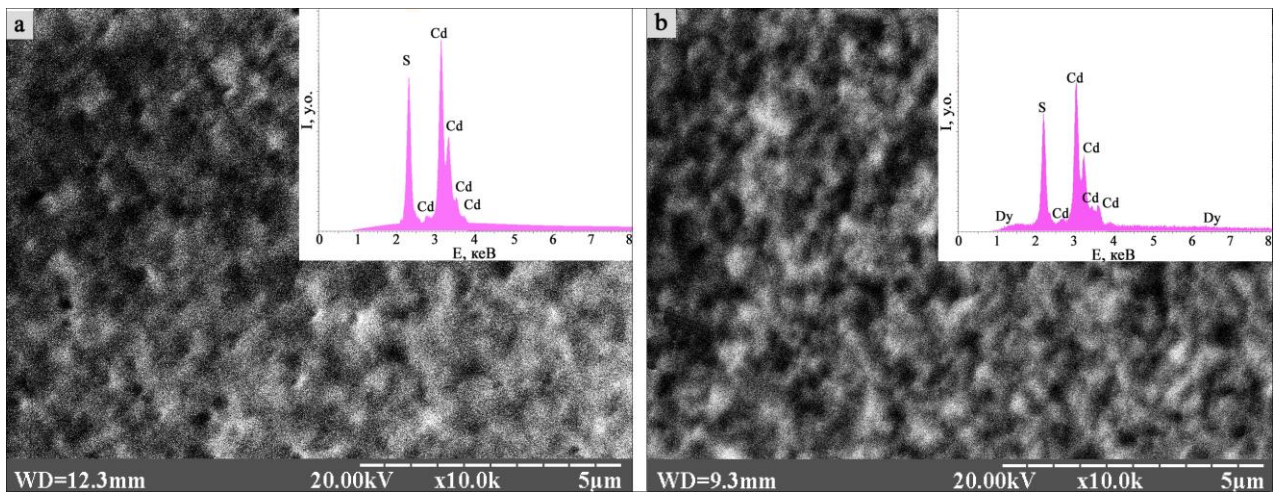


Рисунок 3.8 - Мікрофотографії поверхні плівок CdS (a) та CdS:Dy (b), одержаних при температурі випарника $T_e = 1173$ К і температурі підкладки $T_s = 773$ К та спектри дослідження хімічного складу (на вставках).

Типові дифрактограми від легованих та чистих плівок представлені на рис. 3.9. Дифракційні піки, що спостерігалися на кутах $2\theta = 30.92^\circ$, 32.92° , 42.84° , 56.24° , 64.34° та 72.02° , відповідали відбиванням від площин (002), (101), (102), (103), (004), (104) гексагональної фази. Відбивання від кристалографічних площин інших сполук та фаз не спостерігалися. Таким чином, аналіз дифрактограм показав, що досліджені шари були однофазними та мали вюрцитну структуру. При цьому, для легованих конденсатів домінуючими за інтенсивністю є піки (002), що може свідчити про наявність у плівках вираженої текстури росту. Для чистих плівок CdS в деяких випадках ($T_s = 623$ К та $T_s = 723$ К) домінуючим є пік (103), хоча в решті випадків за інтенсивністю також переважає пік (002). Відсутність на дифрактограмах піків від диспрозію свідчить про те що його концентрація в плівках менша чутливості метода XRD (3-5% за масовим вмістом) але більша чутливості методу EDS (1-2%).

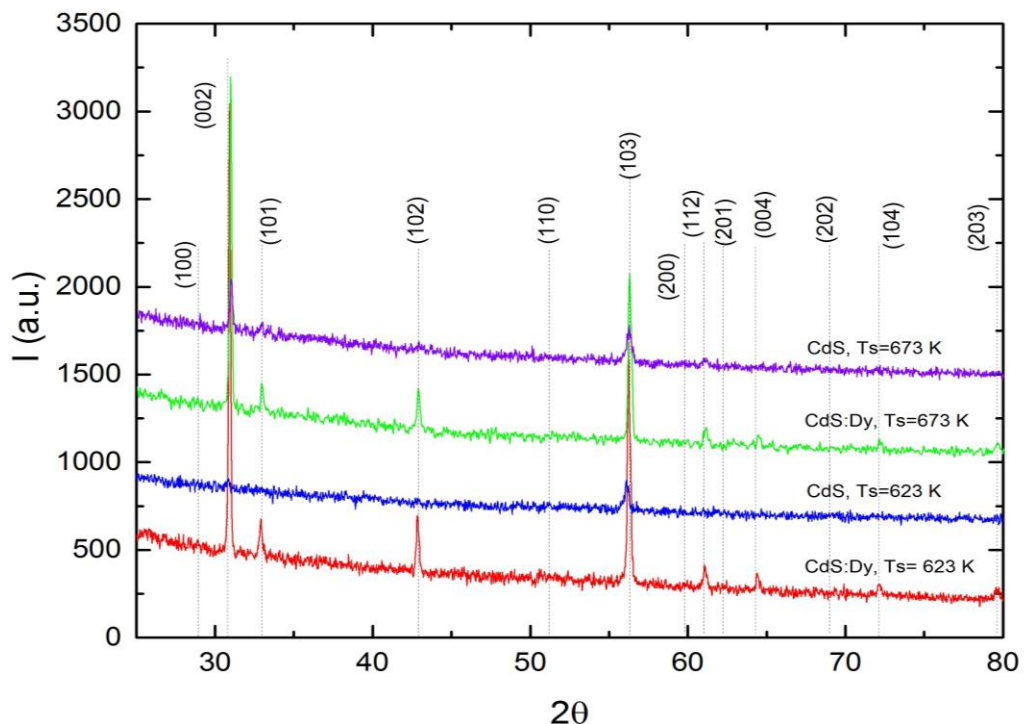


Рисунок 3.9 - Дифрактограми від нелегованих та легованих диспрозієм плівок CdS, одержаних при температурі підкладки $T_s = 623$ К та 673 К

На рис. 3.10 наведені залежності періодів ґратки плівок CdS від температури підкладки при їх нанесенні. Встановлено, що період ґратки матеріалу бінарної сполуки, визначений за методом Нельсона – Рілі, змінювався в інтервалі $a = (0,4130 - 0,4139)$ нм, $c = (0,6706 - 0,6715)$ нм для нелегованих плівок, та $a = (0,4083 - 0,4190)$ нм, $c = (0,6563 - 0,6725)$ нм для легованих. В середньому, спостерігаються дещо більші значення параметра a для чистих плівок CdS та більші значення c для легованих. Деяке викривлення розмірів комірок кристалічної ґратки матеріалу може бути пов'язане з впливом легуючої домішки диспрозію, яка заміщує кадмій (іонний радіус $r_{Cd^{2+}} = 0,099$ нм, $r_{Dy^{3+}} = 0,088$ нм) у підґратці металу.

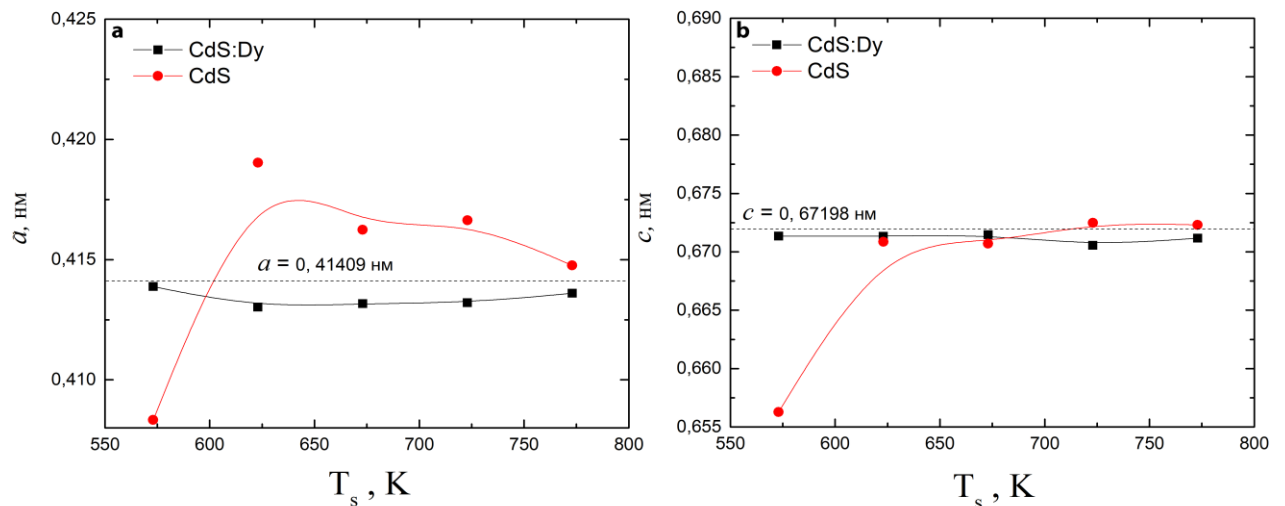


Рисунок 3.10 - Зміна параметрів ґратки a (а) та c (б) матеріалу плівок, одержаних при різних температурах підкладки T_s

Порівняння одержаних нами результатів з довідниковими даними ($a = 0,41409$ нм, $c = 0,67198$ нм [123]) свідчить, що експериментальні значення параметрів ґратки для CdS: Dy є дещо меншими ніж наведені у довіднику для масивного матеріалу. В той же час, для чистих шарів CdS параметр ґратки a перевищує довідникові дані у всіх випадках, окрім $T_s = 573$ К, а параметр c являються більшим довідникових тільки для високотемпературних конденсатів ($T_s = 723$ К; 773 К). Як вже вказувалося, це може бути пояснено тим, що іонний радіус диспрозію менший, ніж кадмію.

Результати розрахунку полюсної густини (рис. 3.11, 3.12) і орієнтаційного фактору дозволили виявити у шарах CdS текстуру росту [002]. Слід відмітити, що у плівках A_2B_6 з вюрцитною структурою така текстура є традиційною. Встановлено, що якість текстури в легованих плівках була дещо гіршою ніж у нелегованих, в той же час залежність $f-T_s$ як для легованих так і для нелегованих плівок має подібний характер (рис. 3.13).

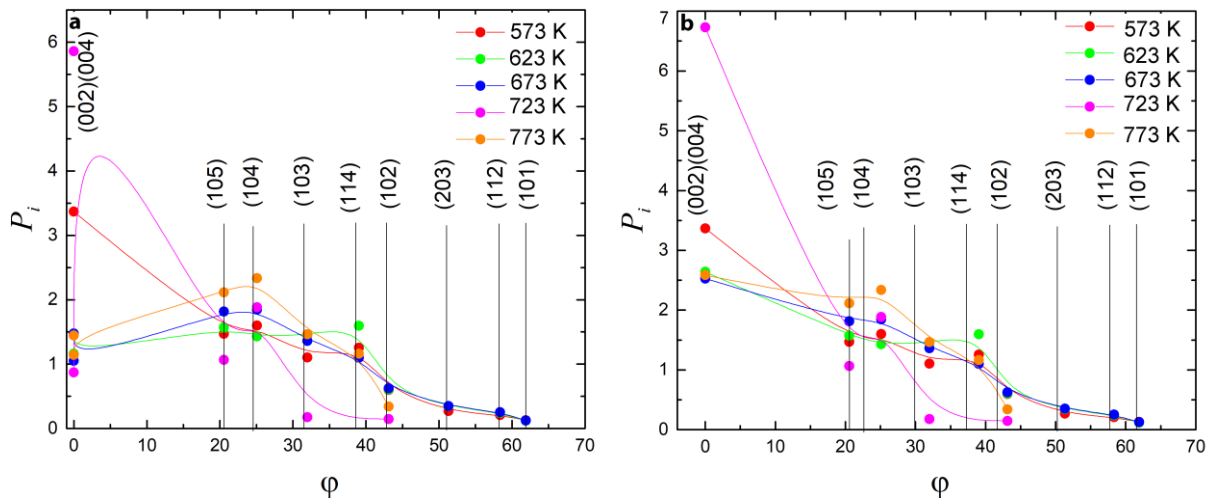


Рисунок 3.11 - Залежність полюсної густини від кута ϕ між віссю текстури і нормаллю до відбивальної площини плівок CdS (a) та CdS:Dy (b)

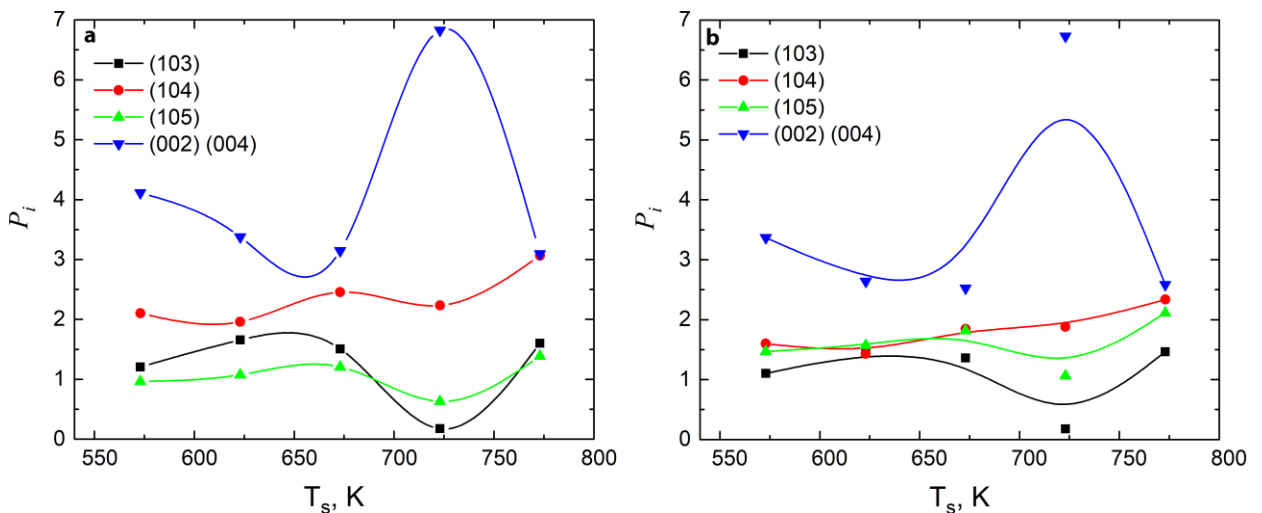


Рисунок 3.12 - Зміна полюсної густини плівок CdS (a) та CdS:Dy (b) від температури підкладки T_s при їх осадженні

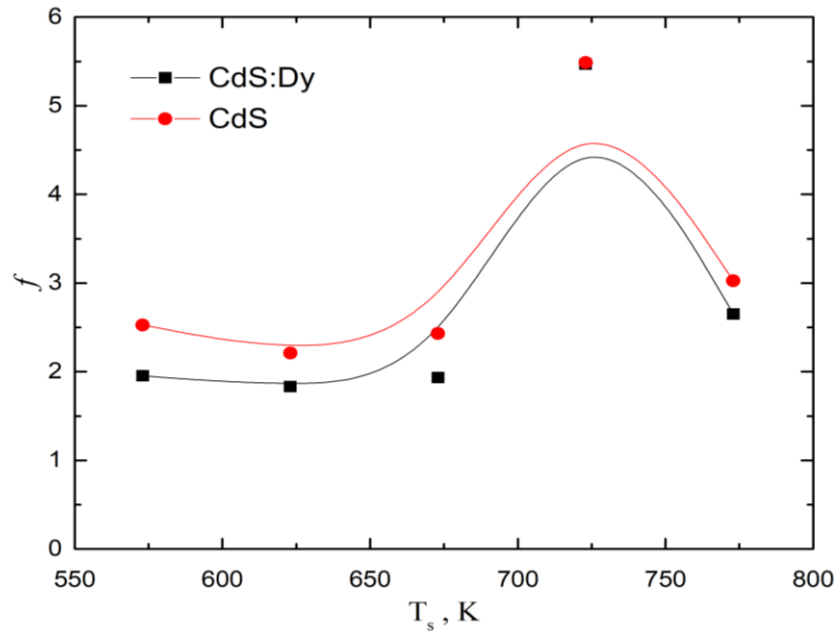


Рисунок 3.13 - Залежність орієнтаційного фактору від температури осаджені плівок T_s

Розрахунки параметрів субструктури плівок (розмірів областей когерентного розсіювання L , та рівня мікрореформацій ε) проводилися нами за відбиваннями від кристалографічної площини (002) з використанням виразів наведених у . Результати розрахунків розмірів ОКР та рівня мікрореформацій в напрямі [002] наведені в таблиці 1 та на рис. 3.14.

Таблиця 3.3 - Результати досліджень структурних властивостей плівок CdS і CdS:Dy одержаних при різній температурі

T_s , К	Нелегований CdS					CdS:Dy				
	a , нм	c , нм	f , у.о.	$L_{(002)}$, нм	$\varepsilon_{(002)}$, 10^3	a , нм	c , нм	f , у.о.	$L_{(002)}$, нм	$\varepsilon_{(002)}$, 10^3
573	0,4083	0,6563	2,53	45,5	0,85	0,4139	0,6714	1,95	62,1	0,62
623	0,4190	0,6709	2,21	45,7	0,84	0,4130	0,6713	1,83	72,0	0,54
673	0,4162	0,6707	2,43	41,9	0,92	0,4132	0,6715	1,93	63,5	0,61
723	0,4166	0,6725	5,49	52,5	0,73	0,4132	0,6706	5,47	50,2	0,77
773	0,4148	0,6723	3,02	56,8	0,68	0,4136	0,6712	2,65	55,7	0,70

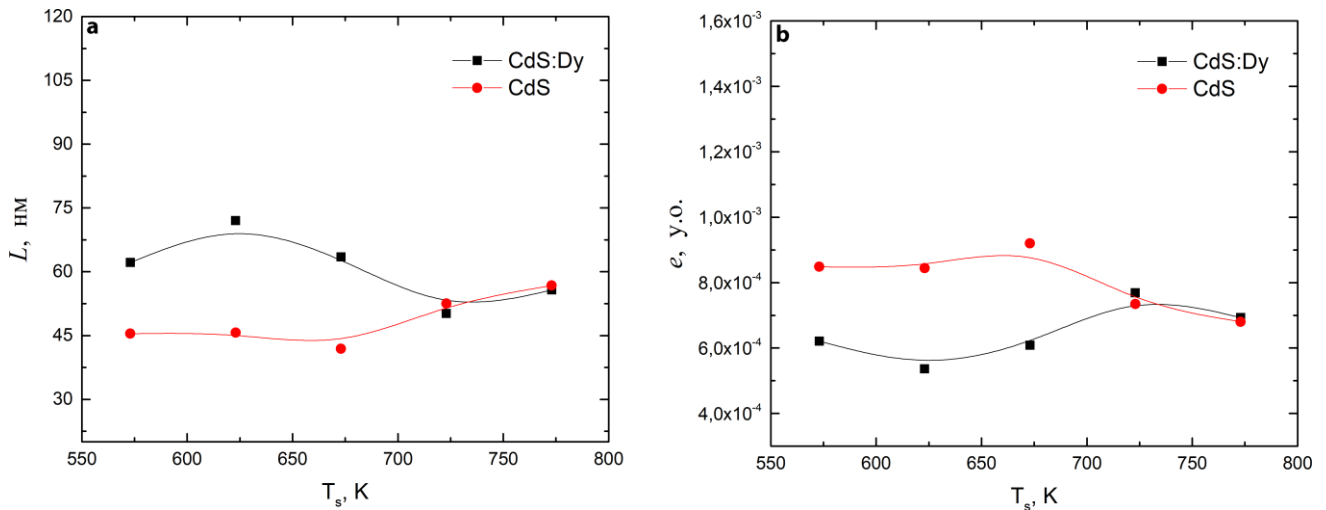


Рисунок 3.14 - Температурна залежність розмірів ОКР L (а) та рівня мікродеформацій ε (б) у нелегованих та легованих диспрозієм плівках CdS

З таблиці видно, що при збільшенні температури підкладки при осодженні розмір ОКР плівок CdS:Du у напрямі [002] спочатку збільшується від 62,1 нм ($T_s = 573$ К) до 72,0 нм ($T_s = 623$ К), а потім зменшується до 55,7 нм ($T_s = 773$ К). В той же час, для чистих плівок спостерігається загальна тенденція до збільшення розмірів ОКР (від 45,5 нм до 56,8 нм) при збільшенні T_s .

Наші дослідження показали, що у плівках CdS:Du виявляється дуже низький рівень мікродеформацій $\varepsilon = (0,62-0,77) \cdot 10^{-3}$. В той час як типові мікродеформації у плівках сполук A_2B_6 , одержаних методом КЗО, звичайно суттєво перевищують $(1,0-1,5) \cdot 10^{-3}$. Залежність рівня мікродеформацій від температури синтезу плівок CdS має характер обернений до зміни розмірів їх ОКР. Як видно з рис. 3.14 мікродеформації в легованих плівках спочатку дещо зменшуються від $0,62 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 573$ К) до $0,54 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 623$ К) а потім зростають до $0,70 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 773$ К). Для нелегованих конденсатів CdS спостерігається тенденція до деякого зменшення рівня мікронапружень при збільшенні температури осадження $T_s > 673$ К. Аналіз результатів досліджень свідчать, що в плівках CdS:Du спостерігаються більші значення розмірів ОКР та нижчий рівень мікронапружень ніж у чистих плівках, що робить їх

перспективним кандидатом для заміни традиційного шару CdS у приладах оптоелектроніки та геліоенергетики.

3.2.2 Фотолюмінесценція плівок CdS:Dy

На рисунку 3.15 представлені спектри ФЛ зняті при 4,5 К від полікристалічних плівок CdS легованих діспрозієм Dy, одержаних при різних температурах підкладки T_s . Як видно з рисунка, найбільш інтенсивні лінії ФЛ спостерігаються в спектральній області від 2,25 еВ до 2,43 еВ. Ці лінії відомі як смуги зеленої (G) люмінесценції, вони пов'язані з рекомбінацією на донорно-акцепторних центрах, а також з оптичними переходами за участю мілких донорних та акцепторних центрів [124]. Домінуючими дефектами донорного типу, можуть виступати міжвузлові атоми кадмію (I_{Cd}) або вакансії сірки (V_S). Акцепторні центри можуть бути пов'язані з вакансіями кадмію (V_{Cd}) та міжвузловими атомами сірки (I_S) [124].

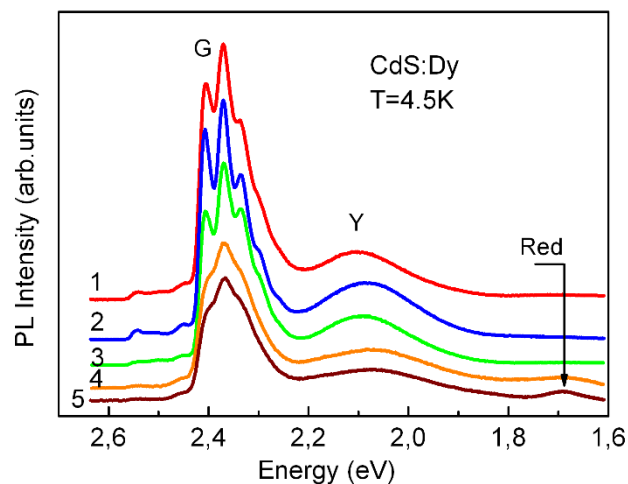


Рисунок 3.15 - Спектри ФЛ плівок CdS: Dy, одержаних при різних температурах підкладки, T_s К: 573 К, 623 К, 673 К, 723 К і 773 К

Широка неструктурована смуга, розташована при енергії 2,083 еВ, називається жовтою (Y) зоною ФЛ і обумовлена оптичними переходами з

рівнів донорів, пов'язаних з дефектами I_{Cd} до валентної зони [119]. Також існує думка, що смуга Y обумовлена такими центрами як V_{Cd} і I_{Cd} [118,125]. У нелегальних кристалах CdS пік цієї зони розташований при енергії 2,063 еВ [124]. Таким чином, легування бінарної сполуки атомами Du мало впливає на положення цього піку. Жовта емісія іноді також пояснюється рекомбінацією через поверхневі локалізовані стани [126]. Піки при 2,066 еВ звичайно спостерігаються в збагачених кадмієм, а також в відпалених під підвищеним тиском Cd кристалах CdS [127].

Як видно з рисунка 3.15, для зразків 4 та 5 спостерігається ще смуга ФЛ при 1,70 еВ, яка відома як червона (R), вона пов'язана з такими дефектами як V_S [118,120]. Ця емісія з'являється як результат переходу електрона від донора V_S до акцептора V_{Cd} або акцепторного комплексу ($V_{Cd}-D$) [125,128]. Проте для плівок CdS , вирощених методом CSS, червоне випромінювання як правило не з'являється [118]. У цій спектральній області можна спостерігати ще другу широку смугу при 1,80 еВ, яка пов'язана з поверхневими станами, викликаними вакансіями кадмію [119].

Випромінювання низької інтенсивності також спостерігалось в короткохвильовій спектральній області, яка пов'язана з екситонною рекомбінацією. На рис. 3.16 ця частина спектрів ФЛ, виміряна за допомогою спектрометра SDL-2 з високим спектральним розрізненням, представлена окремо. Аналіз спектрів в екситонній області дозволяє отримати більш детальну інформацію про наявність і характер власних дефектів та залишкових домішок у досліджених плівках.

Як видно з рисунка 3.16, в області високих енергій на спектрах ФЛ спостерігаються різкі лінії при енергіях 2,5484 еВ та 2,5364 еВ. Енергетичне положення першої лінії вказує на наявність рекомбінації екситонів, зв'язаних на донорах D^0X . Поява цієї лінії характерна для монокристалів CdS n -типу і може бути результатом наявності донорів, викликаних такими центрами як Cd_i , V_S або залишковими домішками III групи періодичної системи елементів [129,130]. Інша лінія при енергії 2,5556 еВ, яка спостерігається на

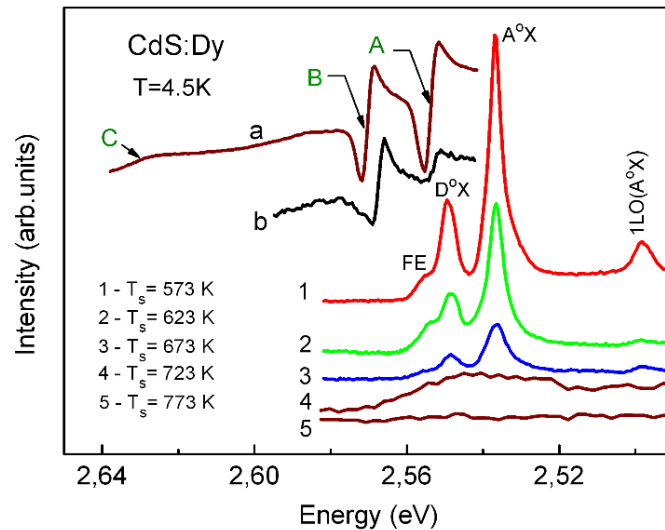


Рисунок 3.16 - Спектри ФЛ, пов'язані з екситонним випромінюванням. Криві 1-5 відповідають плівкам CdS: Dy, отриманим при T_s , К: 573, 623, 673, 723 та 773, відповідно. Криві а та б відповідають спектрам відбивання світла від плівок ($T_s = 673$ К) та об'ємних оптично не орієнтованих кристалів CdS: Dy

короткохвильовому краю лінії D^0X , може бути спричинена рекомбінацією вільних екситонів. Лінія при 2,5364 eV пов'язана з рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральних акцепторах A^0X . Енергія цієї лінії практично збігається з енергією A^0X -лінії, яка з'являється в монокристалах CdS і пов'язана з залишковими домішками Li (Na). Ці атоми утворюють в CdS мілкі акцепторні центри [131].

Оптичні дослідження плівок CdS: Dy також дозволили виявити лінії зв'язані зі збудженням вільних екситонів, зокрема, вони спостерігалися у спектрах відбивання від зразків 1-3 знятих при 4,5 К. На рис. 3.16 типовий спектр відбивання наведений для зразка 3. Піки позначені А, В та С при енергіях 2,5554 eV, 2,5711 eV та 2,6320 eV відповідають формуванню прямих дозволених екситонів. Зовнішній вигляд цих піків обумовлений кристалічним полем і спіно-орбітальним розщепленням валентної зони матеріалу, характерним для гексагональної структури CdS. Слід зазначити, що поляризація екситону А перпендикулярна оптичній осі кристалічної

гратки с. Одночасно спостерігаються екситони В та С для двох поляризацій ($E \perp c$ та $E \parallel c$). Така поляризація піків обумовлена симетрією валентної зони матеріалу. Оскільки в спектрах відбиття інтенсивність екситонів А і В однакова, це вказує на те, що кристалічні зерна полікристалічних плівок CdS: Du росли з оптичною осю, перпендикулярною до підкладки. На рисунку 3.16 спектр екситонного відбивання представлений також для оптично неорієнтованого об'ємного кристала CdS: Du. Видно, що в цьому випадку інтенсивність екситону А помітно нижча, ніж для екситону В (зразок 2). Слід зазначити, що дані відносно оптичної орієнтації кристалічних зерен плівок CdS: Du збігаються з результатами рентгенівського дифракційного аналізу. Енергетичні позиції екситонів А, В та С дозволяють також визначити кристалічне поле та спін-орбітальне розщеплення для досліджених плівок CdS: Du, які відповідають енергії 0,017 еВ та 0,061 еВ відповідно і практично збігаються з відповідними величинами знайденими для об'ємного кристала CdS (0,015 еВ та 0,063 еВ) [132].

Слід зазначити, що енергетичне положення ліній вільних екситонів у спектрах відбиття дозволяє визначити ширину забороненої зони плівок CdS: Du. Різниця між енергією краю забороненої зони та вільних екситонів відповідає їх енергії зв'язку. Це значення для сульфїду кадмію дорівнює 28 меВ [129]. Таким чином, ширина забороненої зони матеріалу плівок CdS: Du (зразок 3) відповідає енергії вільного екситону, позначеного як А (2,5536 еВ) плюс енергія зв'язку екситону (0,028 меВ), тобто 2,5816 еВ. Отримане значення практично збігається з E_g для об'ємних кристалів CdS при 4,5 К, яке дорівнює 2,5826 еВ [133]. Слід зазначити, що енергію акцептора E_A , на якому зв'язаний екситон, можна оцінити за позицією A^0 Х-лінії відносно енергії вільних екситонів, тобто значення $\Delta E_{ex}(A)$, оскільки існує кореляція між цими значеннями, а саме $\Delta E_{ex}(A) \approx 0,1 E_A$ [134]. У цьому випадку значення $\Delta E_{ex}(A)$ становить 0,0172 еВ. Таким чином, енергія зв'язування акцептора $E_A \approx 172$ меВ, близька до енергії іонізації акцепторів, пов'язаних з залишковими атомами Na (Li).

Наявність вільних екситонів у спектрах відбивання, а також зв'язаних екситонів в спектрах ФЛ для досліджених плівок CdS: Dy свідчить про їх відмінну оптичну якість. Цей результат також підтверджується тим, що ширина ліній відбивання, яка визначається відстанню між мінімумом та максимумом дисперсійної кривої в спектрі відбивання для плівок CdS:Dy близька до величини характерної для об'ємних CdS:Dy кристалів (3,7 меВ і 2,6 меВ, відповідно).

На рис. 3.17, де наведена зелена частина спектру, спостерігається лінія ФЛ з низькою інтенсивністю при енергії 2,4980 еВ. Цей пік є фонним повторенням 1LO A⁰X-лінії. Як видно з рисунка, діапазон спектру з енергіями нижче 2,4525 еВ, очевидно, пов'язаний з (e-A) переходами за участю іншого акцепторного рівня. У цьому випадку енергія акцепторів дорівнює 0,131 еВ, що співпадає зі значеннями (0,132 еВ) знайденими для міжвузлових атомів сірки (I_S). Короткохвильове розширення цієї смуги може бути спричинено наявністю в спектрах ФЛ фонної репліки 2LO лінії A⁰X.

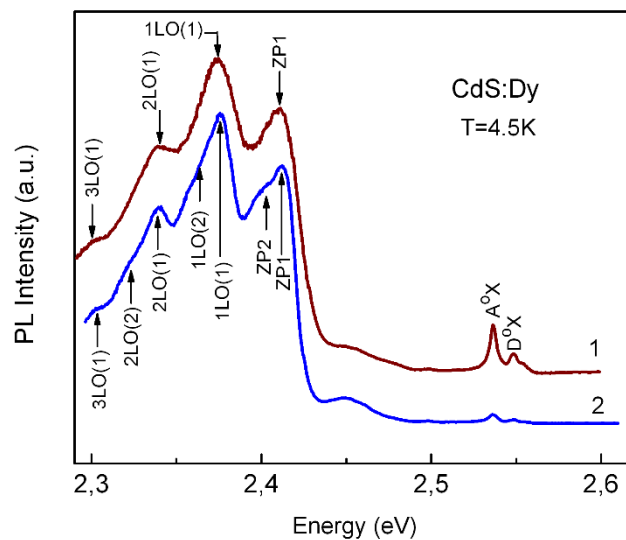


Рисунок 3.17 - Спектри ФЛ діапазону зеленого випромінювання від плівок CdS:Dy, одержаних при T_s К: 623 (1) та 673 (2), відповідно

На рис. 3.18 для порівняння наведено спектри ФЛ монокристалів CdS, вирощених методом сублімації. Слід зазначити, що енергія смуги ZP2 для об'ємного CdS кристала (2,407 eV), при 4,5 K більша, ніж для плівок CdS: Du (2,402 eV). Це означає, що в першому випадку (об'ємний матеріал) відстань між атомами домішок R менша. Це може свідчити про те, що концентрація акцепторних центрів, пов'язаних з залишковими атомами Li (Na), у плівках CdS: Du нижча ніж у монокристалах з яких вони вирощені. Це, може бути обумовлене ефектом «очищення» внаслідок легування шарів PE.

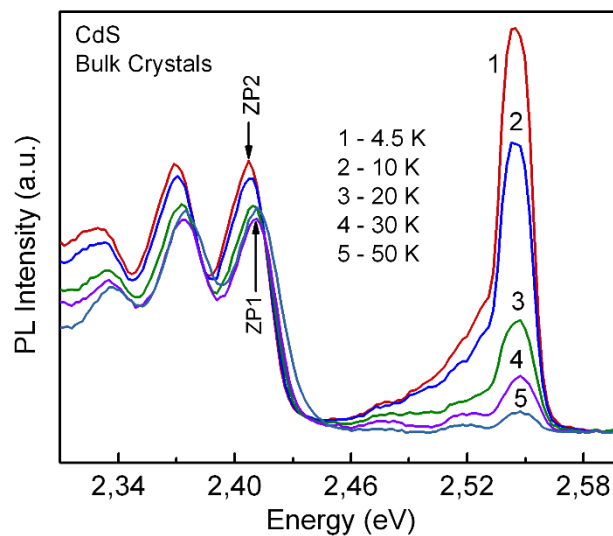


Рисунок 3.18 - Температурна залежність спектру ФЛ монокристалів CdS, вирощених методом сублімації

3.3 Оптичні характеристики кристалів CdTe легованих диспрозієм

Спектр ФЛ (крива 1) одержаний при 4,5 K від кристалів CdTe: Du наведений на рис 3.19. Найбільш інтенсивною на спектрі є вузька лінія при енергії 1,5901 eV пов'язана з оптичними переходами з участю екситонів, зв'язаних на акцепторі, тобто A_1 0X -лінія. Це вказує на *p*-тип провідності кристалів, що досліджувалися. Енергія цієї лінії близька до енергії екситонів локалізованих на акцепторних центрах A_1 , якими можуть виступати

залишкові домішки Na або Li ($E_i = 1,58916$ та $E_i = 1,58923$ eВ, відповідно)[135].

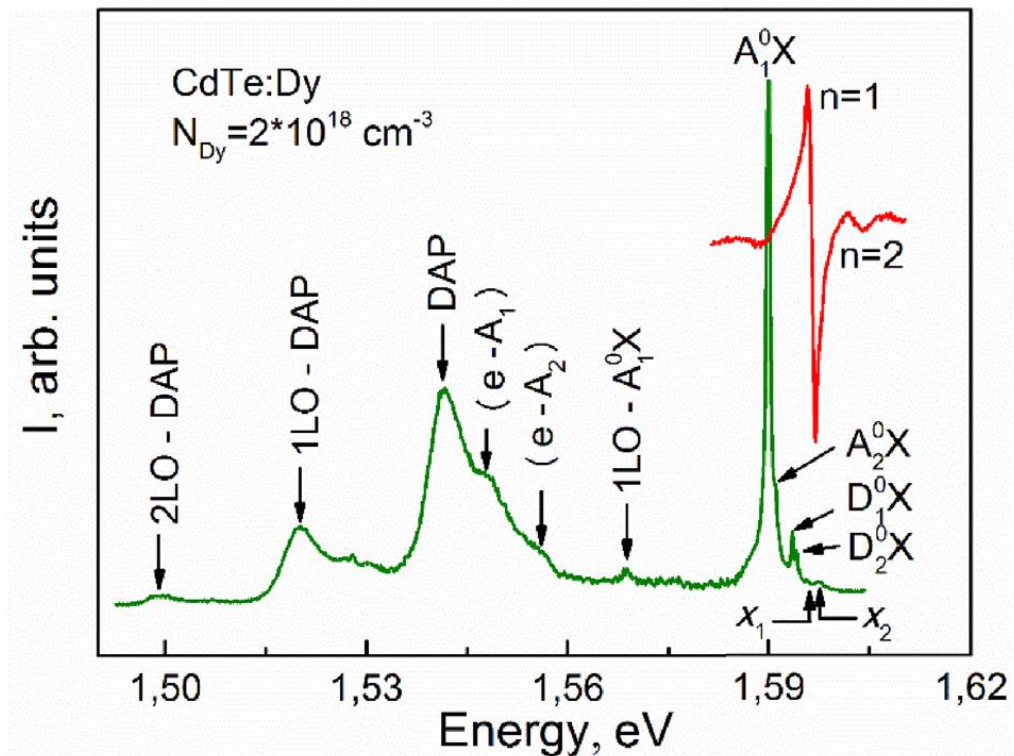


Рисунок 3.19 - Спектр ФЛ знятий при $T = 4,5$ К від кристалу CdTe легованого домішкою Dy ($N_{Dy} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)

Слід зазначити, що на короткохвильовому крилі цієї лінії спостерігається інша лінія зі слабкою інтенсивністю з енергією 1,5911 eВ. Ця лінія обумовлена випромінюванням комплексу A_2^0X , пов'язаного з акцепторним центром A_2 , спричиненим наявністю кадмієвої вакансії [135].

Природа екситонних ліній локалізованих на акцепторах підтверджується наступними даними. Відомо, що існує зв'язок між енергією зв'язку екситонно-акцепторного комплексу E_b (A^0X) та енергією самого акцепторного центру E_A , а саме E_b (A^0X) $\approx 0,1 E_A$ [136]. Значення E_b (A^0X) визначається як різниця між енергією вільного екситону і енергією комплексу A^0X . Енергію вільного екситону для досліджуваного кристалу можна визначити на підставі результатів вимірювання енергетичного положення екситонного відбиття світла, який також представлений на рис.1

(крива 2). Отримані результати вказують, що енергетичне положення FE ($n = 1$) для CdTe: Dy кристала відповідає 1,5964 еВ. У цьому випадку також спостерігається лінія з енергією 1,6040 еВ, що пов'язана зі випромінюванням від збудженого ($n = 2$) стану вільного екситону. Існує зв'язок між різницею цих енергій і енергією зв'язування екситонів (E_{ex}^b), а саме:

$$E_{ex}(n=2) - E_{ex}(n=1) = \frac{3}{4} E_b.$$

Це означає, що значення енергії зв'язування екситону для CdTe: Dy дорівнює 10,1 меВ. Таким чином, ширина забороненої зони досліджених кристалів становить $1,5964 \text{ еВ} + 0,0101 = 1,6065 \text{ еВ}$.

Енергія зв'язку для екситонних комплексів A_1^0X і A_2^0X з енергіями 1,5911 та 1,5901 еВ становить 5,3 та 6,3 меВ, відповідно. Тому іонізаційні енергії акцепторного рівня становлять приблизно 53 і 63 меВ, що близько до енергії іонізації акцепторних рівнів, пов'язаних з вакансією кадмію (50 меВ) і залишкових домішкових атомів Na або Li (58-59 меВ), відповідно. Отже, цей аналіз підтверджує вірність ідентифікації A^0X -ліній на основі їх енергетичних положень.

Як видно з рис.3.19 (крива 1), на спектрах також спостерігаються інші лінії ФЛ в короткохвильовій області. Лінії низької інтенсивності, D_1^0X і D_2^0X -лінії з енергією 1,5935 і 1,5942 еВ, пов'язані з емісією екситонів зв'язаних на донорних центрах [135]. Наявність таких ліній вказує на наявність у CdTe: Dy кристалах донорних центрів з дуже малою концентрацією. У цьому випадку також є зв'язок між енергією зв'язку донорно зв'язаного екситону і енергією іонізації донорних центрів, а саме $E_b(D^0X) \approx 0,2 E_D$ [136]. Таким чином, енергія зв'язку D_1^0X -лінії з енергією 1,5935 еВ дорівнює 2,9 меВ. Як результат, енергія донорних центрів D_1 , які асоціюються з донорами обумовленими залишковими домішковими атомами хлору Cl становить 14,5 меВ [137]. Енергія зв'язку іншого донорного центру D_2^0X - комплексу відповідає 2,2 меВ. Це означає, що в цьому випадку енергія активації

донорного центру приблизно дорівнює 11 меВ. Така енергія відповідає міжвузловим атомам Cd_i або Na_i (L_i) [138].

Крім $A^0 X$ та $D^0 X$ -ліній на спектрах також спостерігаються дві лінії дуже низької інтенсивності при енергіях 1,5958 і 1,5972 еВ в короткохвильовій області, позначені стрілками, тобто x_1 та x_2 ліній, відповідно. Вони близькі до енергії мінімуму та максимуму екситонної відбивної смуги (рис.3.19, крива 2). Таким чином, ми можемо припустити, що ці піки можуть бути пов'язані з емісією екситону з нижньої (поперечна або X_T) і верхньої (поздовжня або X_L) поляритонних гілок. Однак раніше було показано, що енергія розщеплення поздовжньо-поперечного екситону (E_{LT}) для кристалів CdTe відповідає енергії, що приблизно дорівнює 0,50 меВ [139]. В той самий час, різниця енергій вищезгаданих x_1 та x_2 ліній дорівнює 1,4 меВ.

Для того щоб зрозуміти природу x_1 і x_2 ліній, була досліджена температурна залежність екситонного спектру. Результати таких вимірювань наведені на рисунку 3.20. З рисунку видно, що відносна інтенсивність різних екситонних ліній залишається практично незмінною при температурах не більших 10 К. У випадку подальшого підвищення температури, відносна інтенсивність $A^0 X$ - лінії зменшується і в короткохвильовій області екситонного спектра ФЛ змінюється структура. При цьому інтенсивність найбільш короткохвильових ліній збільшується. На додаток, біля лінії при енергії 1,5958 еВ з'являється нова лінія при 1,5953 еВ. Різниця енергії між цими лініями збігається з енергією E_{LT} . Таким чином, ми припускаємо, що ці два піки ФЛ можуть бути ідентифіковані як поздовжня і поперечна компоненти поляритону (наприклад, екситон-фотонна взаємодія). Збільшення температури до 30 К приводить до збільшення інтенсивності поздовжнього компоненту поляритону, що може бути обумовлено зростанням заселення екситонів для цього поляритонного компонента.

Слід зазначити, що при більш високих температурах (≥ 25 К) у лінії на енергії 1,5968 еВ також спостерігається структура. У цьому випадку

додаткова лінія з'являється при 1,5960 еВ і її відносна інтенсивність значно збільшується при $T = 30$ К. Крім того, у довгохвильовій області на крилі D °X

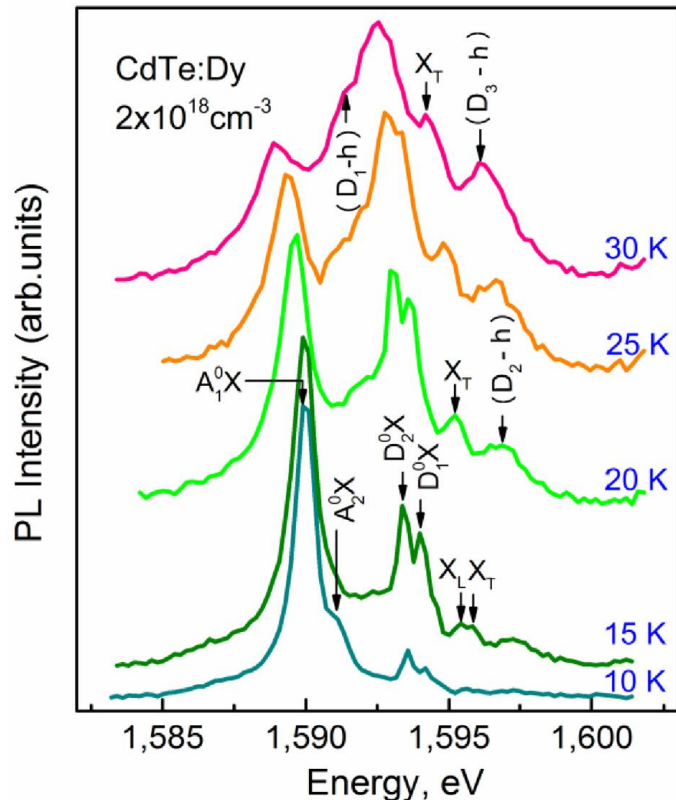


Рисунок 3.20 - Спектри ФЛ екситонної ділянки кристалів CdTe: Dy зняті при різній температурі

- піку спостерігається інша лінія при енергії 1,5921 еВ ($T = 20$ К). Її інтенсивність також зростає з підвищенням температури. Слід зазначити, що збільшення інтенсивності ліній спектру ФЛ з енергіями 1,5960 та 1,5921 еВ відбувається разом із зменшенням відносної інтенсивності ліній, екситонів локалізованих на донорах. Таким чином, ми припускаємо, що ці лінії ФЛ можуть бути пов'язані з радіаційною рекомбінацією електронів, що містяться на донорних рівнях і дірок валентної зони, тобто викликана оптичними переходами типу (D-h). Враховуючи ширину зони кристалів CdTe (1,6065 еВ), ми можемо визначити енергію донорних рівнів. У цьому випадку енергія рівнів донорів для ліній ФЛ з енергією 1,5960 та 1,5929 еВ відповідає 10,5 та 14,4 меВ, відповідно. Ми припускаємо, що дві близькі лінії які спостерігаються при 1,5968 та 1,5960 еВ можуть бути обумовлені донорними

центрами типу D_2 , пов'язаними з міжвузловими атомами Li_i або Na_i та D_3 , викликаними міжвузловими атомами Cd_i , відповідно. Енергія іонізації цих донорних центрів відповідає 9,6 і 10,4 меВ, відповідно. Інша лінія при 1,5929 еВ, очевидно, пов'язана з донорним центром, викликаним атомами Cl_{Te} . Таким чином, ці результати підтверджують дані відносно донорних центрів, отримані з урахуванням енергетичних позицій донорних екситонних ліній.

Слід зазначити, що на довгохвильовому крилі інтенсивної лінії $A_1 \text{ } ^0X$ при 1,5901 еВ спостерігається розмита лінія при 1,5874 еВ. Раніше подібні лінії спостерігалися також для кристалів телуриду кадмію, легованих іншими РЕ, а саме домішковими атомами Ер та Yb [140]. Ця лінія спричинена зв'язаними екситонами, пов'язаними з акцепторними комплексами, які включають вакансію кадмію та іон РЕ. Енергія зв'язку цього екситонного комплексу дорівнює 9,0 меВ. Таким чином, енергія активації акцепторного центру (A_3) відповідає приблизно 90 меВ. Лінія ФЛ низької інтенсивності, що спостерігається при 1,5687 еВ, обумовлена випромінюванням 1LO фононного повторення лінії $A_1 \text{ } ^0X$.

Інші широкі смуги ФЛ спостерігалися в спектральній області від 1,50 до 1,57 еВ. Найбільш інтенсивна смуга при 1,5416 еВ, очевидно, пов'язана з емісією донорно-акцепторних пар (ДАП) [140]. Смуги на енергіях 1,5201 та 1,4994 еВ відповідають їх 1LO та 2LO-фононним повторенням. Рекомбінація ДАП пов'язана з участю донорних та акцепторних рівнів з енергією 50,4 і 14,4 меВ. Інший широкий діапазон ФЛ при 1,5478 еВ може бути пов'язаний з випромінюючою рекомбінацією вільних електронів на діркових акцепторних центрах, тобто викликаний оптичними переходами (e-A). Енергетичне положення цієї групи піків дає можливість визначити енергію іонізації акцепторного центра. У цьому випадку такий акцепторний центр має енергію 58,6 меВ, тобто він може бути пов'язаний з акцептором, обумовленим залишковими домішковими атомами Na. Інший пік у широкополосному діапазоні при 1,5561 еВ, позначений стрілкою може бути пов'язано з оптичними переходами між вільними електронами зони провідності та

акцепторними центрами з енергією 50,4 меВ. Отримані результати свідчать, що акцептори пов'язані з кадмієвою вакансією в основному беруть участь у оптичних переходах, викликаних рекомбінацією ДАП. У той же час акцептори пов'язані з атомами залишкових домішок Na чи Li переважно визначають емісію екситонів зв'язаних на акцепторах та рекомбінацію вільних електронів і дірок на цих акцепторних центрах.

Для підтвердження характеру широких смуг ФЛ знімалася їх температурна залежність. На рис. 3.21 детально представлені ці смуги в спектральній області енергій (1,50-1,57) еВ при різних температурах.

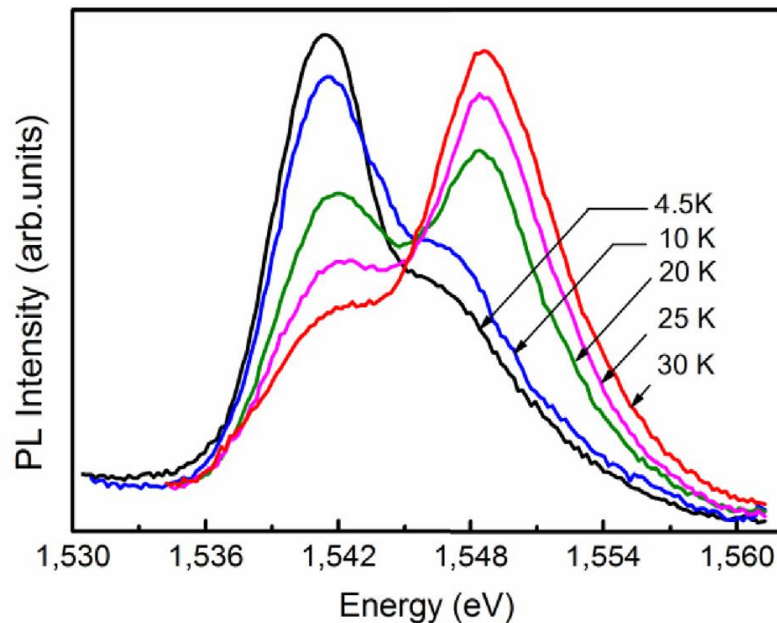


Рисунок 3.21– Температурна залежність ФЛ спектрів кристалів CdTe: Ду для області енергій (1,50-1,57) еВ. Криві 1-5 відповідають температурам 4,5, 10,0, 20,0 25,0 і 30 К відповідно

Отримані результати вказують на те, що відносна інтенсивність цих смуг ФЛ змінюється з підвищенням температури. Зокрема, відносна інтенсивність смуги при 1,5416 еВ при збільшенні температури знижується. У той же час, смуга PL при 1,5478 еВ стає найбільш інтенсивною у цьому спектральному діапазоні. Це означає, що збільшення температура індукує

термічну іонізацію дрібних донорних центрів. У цьому випадку концентрація вільних електронів у зоні провідності збільшується і інтенсивність випромінювання, викликаного оптичними переходами (e-A) стає визначальним. У той же час емісія ДАП зменшується.

Таким чином, спектри ФЛ кристалів CdTe: Ду асоціюються з різними механізмами радіаційної рекомбінації. Оптичні переходи між рівнями донорів та акцепторів, що викликають ці процеси, представлені на рисунку 3.22 та у таблиці 3.4.

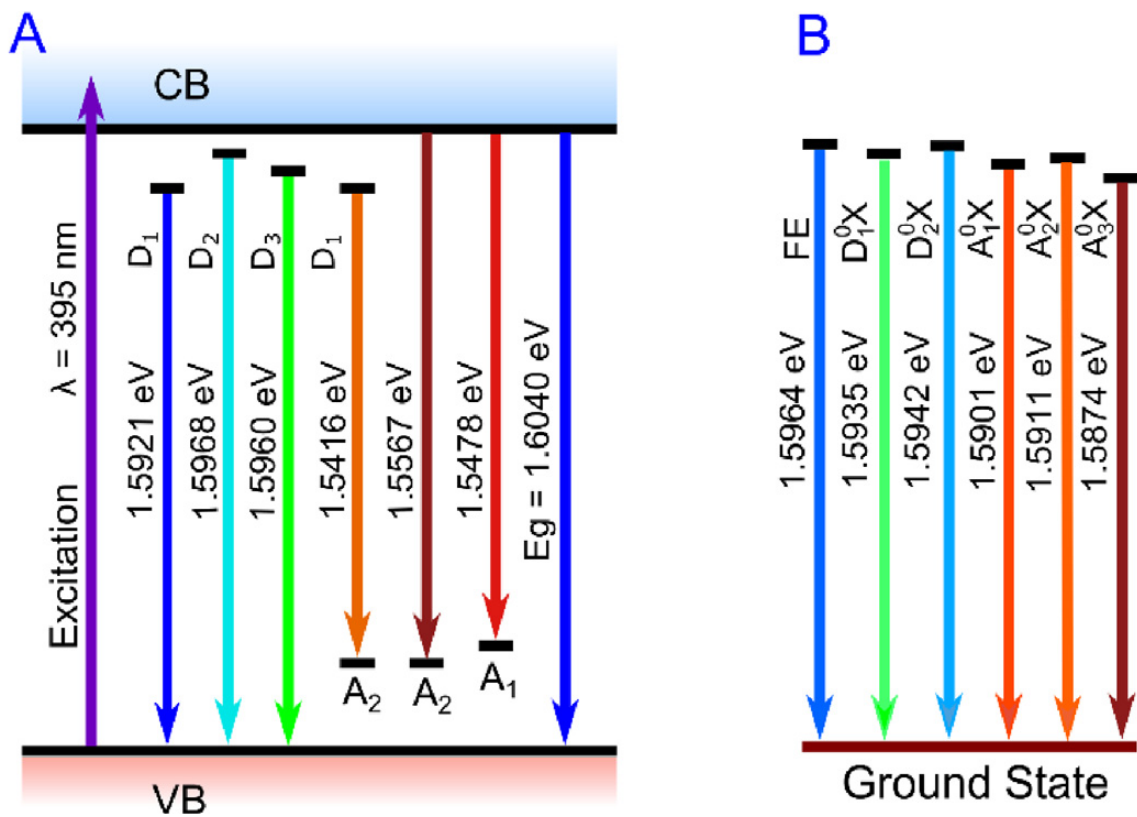


Рисунок 3.22 - Енергетична схема оптичних переходів, пов'язаних з рекомбінаційними процесами за участю різних донорних і акцепторних центрів (а) і екситонного випромінювання (б) для кристалів CdTe: Ду при низьких температурах (4,5–30,0 К)

Таблиця 3.4 - Енергія фотоіонізації та природа донорних і акцепторних рівнів, що беруть участь у процесах рекомбінації у кристалах CdTe: Dy

Акцепторні та донорні рівні	Енергія фотоіонізації (eV)	Природа дефектів
A ₁	0,0586	Залишкові домішки Na (Li) у Cd положеннях
A ₂	0,0500	Вакансії кадмію
A ₃	0,0900	Комплекси вакансії кадмію та диспрозю
D ₁	0,0144	Залишкові домішки хлору в Te положеннях
D ₂	0,0096	Міжвузлові атоми Na (Li)
D ₃	0,0104	Міжвузлові атоми кадмію

3.4 Вплив легування ітербієм на структурні та оптичні характеристики плівок CdTe

3.4.1 Структурні та оптичні характеристики нелегованих плівок CdTe

Плівки CdTe одержувалися нами методом КЗО на неорієнтованих (полікристалічних або аморфних) підкладках. В якості них використовувалися скло, ситал та ситал з підшаром молібдену. Всі ці матеріали добре узгоджені за коефіцієнтом лінійного розширення з CdTe, у результаті у багат шарових структурах не виникають термічні напруження і шари телуриду кадмію мають хорошу адгезію до підкладки.

У результаті металографічних, електронікроскопічних і рентгеноструктурних досліджень було встановлено, що структурні особливості плівок визначаються механізмом їх росту. Біля підкладки відбувається утворення дрібнокристалічного перехідного шару з наступним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно

підкладці. Одночасно відбувається процес вторинного зародкоутворення на поверхні кристалітів, що знаходяться у стадії росту. У результаті в низькотемпературній області ($T_s < 573 - 623$ К) при збільшенні товщини плівок CdTe та температури підкладки відбувається лише слабе зростання розмірів кристалітів, а самі зерна набувають форму, близьку до рівноосної. Для таких шарів є характерною дрібнодисперсна структура з середнім розміром зерен $D \leq 0,1$ мкм. Одночасно на поверхні плівки спостерігаються зерна різних фракцій, як зовсім мілкі так і крупніші (3.23 а).

При підвищенні T_s механізм росту змінювався і плівки мали стовпчасту структуру (рис.3.23 г, д). При цьому розмір зародків халькогеніду на поверхні підкладки суттєво збільшується. В результаті зі збільшенням товщини конденсату розміри кристалітів у площині плівки суттєво зростають, зерна стають близькими за розміром та отримують огранку, формується яскраво виражена текстура росту. При однаковій товщині d діаметр стовпчастих зерен визначається режимами конденсації. Електронномікроскопічні знімки поверхні плівок CdTe, що одержані в різних умовах нанесення, наведені на рис. 3.23. Добре видно, що найбільш суттєве зростання розмірів зерна у плівках має місце при $T_s > (673-698)$ К.

Як показали розрахунки за методикою Джефріса при цьому розмір зерна у площині плівки збільшується від $D = 4$ мкм ($T_s = 698$ К) до $D = 13$ мкм ($T_s = 823$ К). Особливо яскраво стовбчаста структура була виражена у плівках, одержаних в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних ($T_s = 773 - 823$ К, $\Delta T < 50$ К). Такі шари були практично моноблочними за товщиною (рис. 3.1 д). Розмір зерна у полікристалічних шарах зі стовбчастою структурою, одержаних при цих температурах, складав $D \sim (0,8-1,5)d$. При цьому впливу матеріалу підкладки на розмір зерна не виявлено.

Добре відомо, що часто плівки CdTe, отримані різними методами, є поліморфними та містять як кубічну, так і гексагональну фази. Тому нами

проводився фазовий аналіз матеріалу тонких шарів, одержаних на неорієнтуючих підкладках.

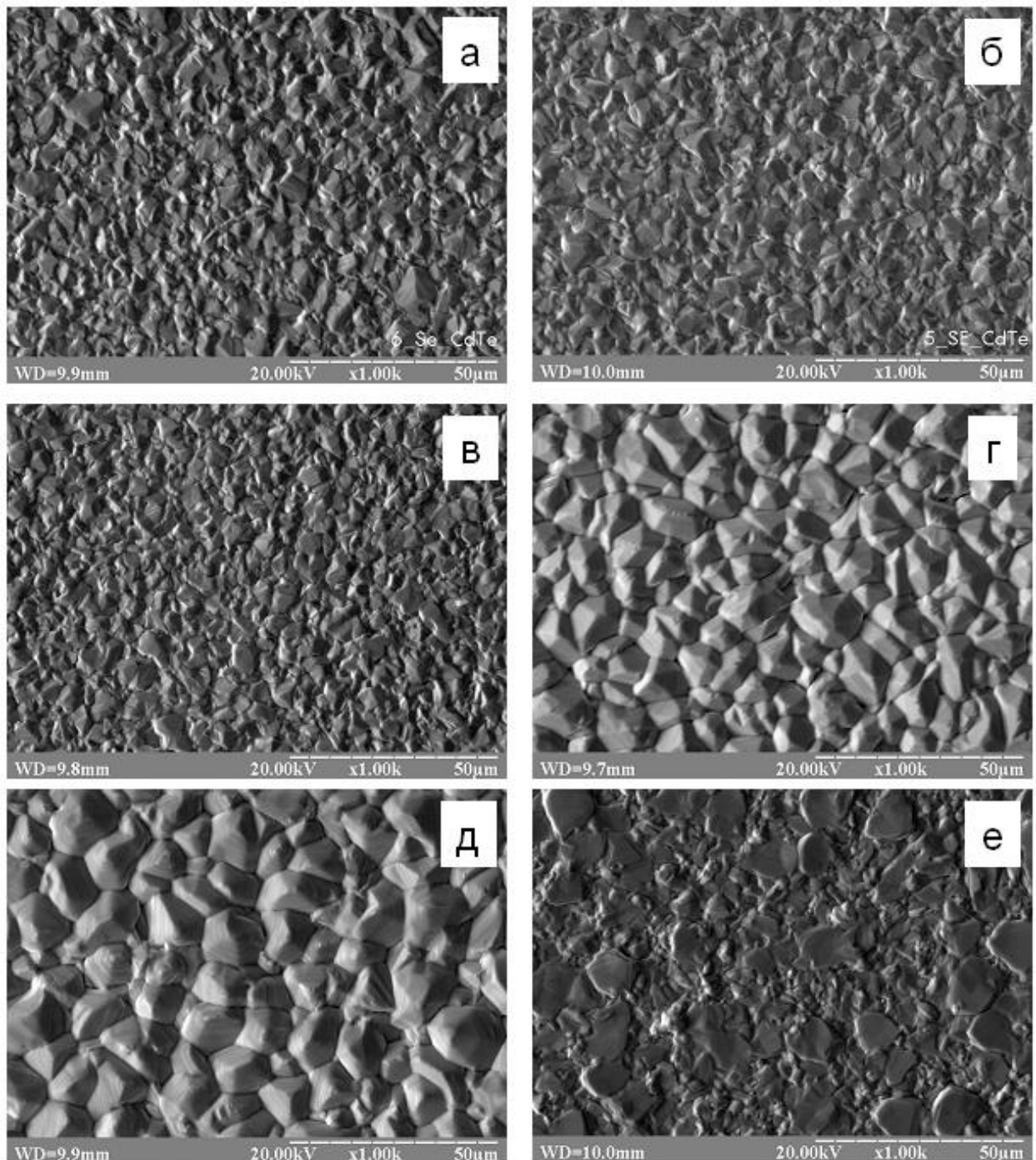


Рисунок 3.23 - Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CdTe ($d \sim 10$ мкм, $T_e = 893$ К) нанесених при різних температурах підкладки T_s : 698 К (а), 723 К (б), 748 К (в), 773 К (г), 798 К (д), 823 К (е). Середній розмір кристалітів D у площині зразка збільшується від 4 мкм до 13 мкм

Дифрактограми від плівок CdTe нанесених при різних T_s , представлені на рис. 3.24. На дифрактограмах, як правило, фіксувалися рефлекси на кутах $2\theta = 23,8^\circ; 39,3^\circ; 46,4^\circ; 62,4^\circ$ і т. ін. від кубічної фази. У ряді випадків спостерігалися також слабкі надструктурні лінії (200) та (222). При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків є піки (111), що свідчить про наявність у плівках яскраво вираженої текстури росту [111].

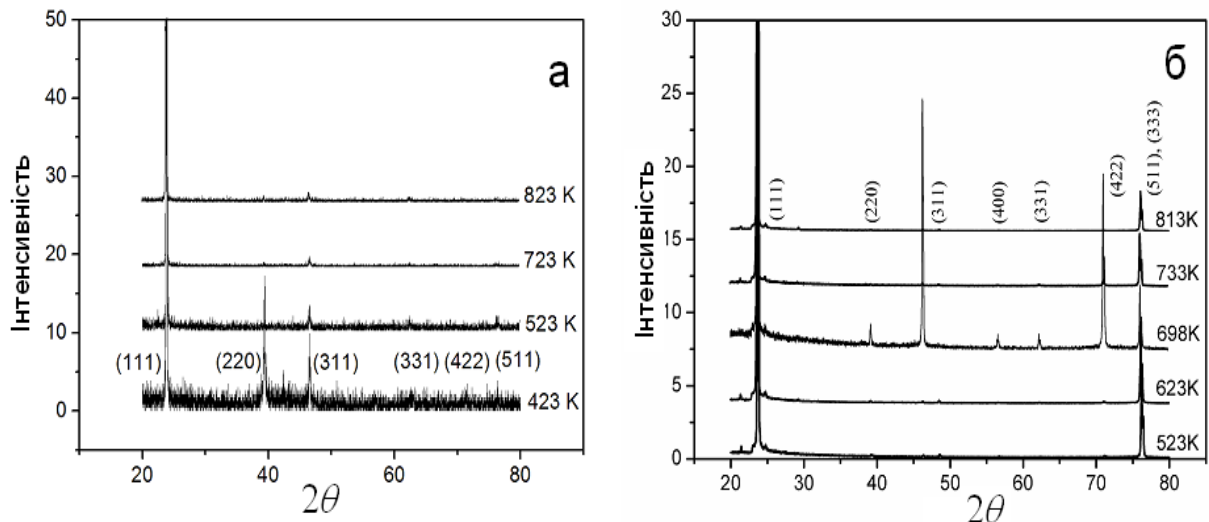


Рисунок 3.24 - Дифрактограми плівок CdTe одержаних при різних T_s .

Вимірювання проведено на дифрактометрі Siemens D 5000 (а); вимірювання проведено на дифрактометрі ДРОН-4-07 (б).

Це було підтверджено розрахунками за методом Харріса. У плівках CdTe виявлена аксіальна текстура росту [111], досконалість якої збільшується при зростанні товщини шарів та залежить від їх режимів конденсації. При збільшенні T_s досконалість текстури спочатку зростає, а потім при температурах близьких до критичної знижується до статистичних значень.

Результати визначення періоду ґратки матеріалу плівок CdTe двома апроксимативними методами наведені у таблиці 3.5. Залежність значень сталої ґратки, одержаних з використанням більш точного методу Нельсона – Рілі, від температури осадження представлена на рис. 3.25. Для співставлення на цьому ж рисунку наведені також довідникові дані для масивних

Таблиця 3.5 - Період ґратки матеріалу плівок CdTe

T_s , К	a , нм метод Бредлі - Джея	a , нм метод Нельсона - Рілі
шихта	0,64815	0,64817
523	0,64632	0,64821
623	0,64663	0,64836
698	0,64811	0,64864
733	0,64659	0,64828
778	0,64816	0,64847
813	0,64703	0,64811
813	0,64745	0,64741
823	0,64942	0,64891
823	0,64798	0,64792
Довідник	0,64820 [141]	

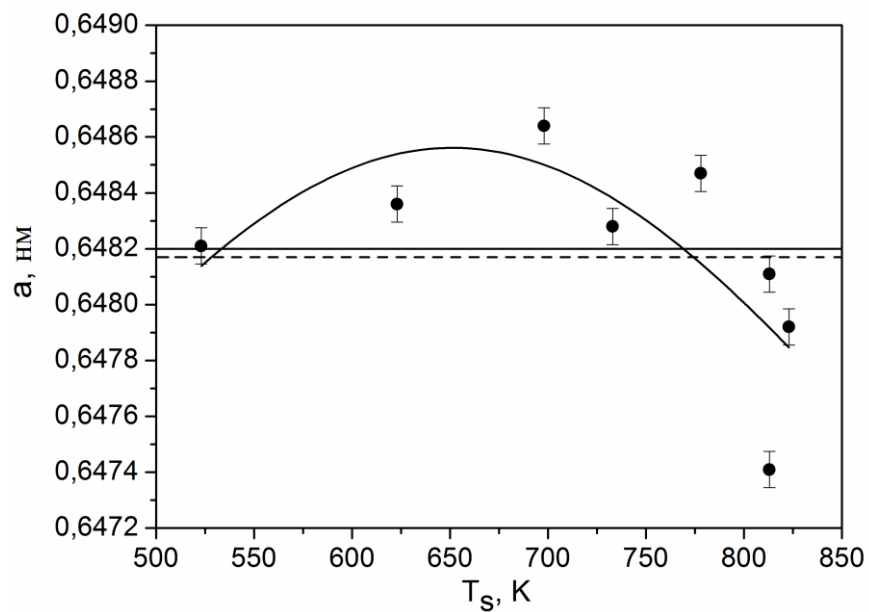


Рисунок 3.25 - Залежність сталої ґратки a плівок CdTe, визначеної за методом Нельсона – Рілі, від температури конденсації. Безперервна лінія – довідникові дані [141]; штрихова – дані для шихти

монокристалів та результати вимірювання сталої ґратки у шихті, з якої відбувалась конденсація шарів.

Як видно з рис. 3.25 залежність a від T_s має вигляд плавної кривої з максимумом. При зростанні T_s спостерігається збільшення сталої ґратки матеріалу від $a = 0,64821$ нм до $a = 0,64847$ нм. Максимальне значення a відповідає температурі підкладки $T_s = (650 - 700)$ К. Подальше збільшення T_s до 823 К приводить до швидкого зменшення сталої ґратки до значень $a = 0,64792$ нм. Співставлення експериментально визначених значень a з довідниковими даними свідчить про те, що у інтервалі $T_s = (500 - 550)$ К та $T_s = (750 - 800)$ К плівки CdTe мали період ґратки, який співпадає зі значеннями, характерними для масивних монокристалів стехіометричного складу ($a = 0,64820$ нм [141]).

Вивчення субструктурних характеристик L і ε конденсатів CdTe проводилося нами за напівшириною дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) кубічної фази. Нажаль, на відміну від інших сполук A_2B_6 , відбивання від площин (200) у випадку стехіометричного телуриду кадмію, у більшості випадків не фіксується. Цей факт не дозволив отримати найбільш докладну інформацію про субструктурні особливості плівок для всіх зразків. Для виділення фізичного ефекту нами використані як апроксимація Гауса так і Коші, а також метод потрійної згортки.

Результати розрахунків L і ε у плівках CdTe наведені у табл. 3.6. Аналіз одержаних результатів свідчить, що при збільшенні T_s в плівках CdTe розмір ОКР у напрямку перпендикулярному площинам (111) спочатку зростає від $L_{(111)} \sim 61$ нм до $L_{(111)} \sim 87$ нм, а потім зменшується до $L_{(111)} \sim 51$ нм. Існує оптимальний температурний інтервал ($T_s = 600-650$ К) в якому цей розмір є максимальним. Рівень же мікрореформацій у цьому напрямі у плівках CdTe слабо зменшується при збільшенні T_s від $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon = 0,75 \cdot 10^{-3}$.

Таблиця 3.6 - Субструктурні особливості плівок CdTe, отримані з використанням різних апроксимацій

T_s, K	(hkl)	L, nm			$\varepsilon 10^3$		
		Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
423	(111)-(222)	60,6	64,5	61,0	1,11	1,22	1,07
	(200)-(400)						
523	(111)-(222)	64,5	74,5	64,9	0,94	0,74	0,64
	(200)-(400)						
623	(111)-(222)	85,7	99,1	86,7	0,88	0,23	0,65
	(200)-(400)	100,7	110,8	101,2	0,47	0,17	0,31
698	(111)-(222)	74,8	86,6	75,3	0,87	0,30	0,71
	(200)-(400)						
733	(111)-(222)	72,3	81,5	72,9	0,93	0,22	0,68
	(200)-(400)						
813	(111)-(222)	65,2	54,9	66,2	1,11	1,02	0,71
	(200)-(400)						
823	(111)-(222)	56,6	51,2	56,9	1,02	0,75	0,69
	(200)-(400)	94,1	91,0	94,2	0,40	0,34	0,33

Оскільки значення параметрів субструктури плівок CdTe визначені із потрібної згортки є найбільш точними та близькими до реальних, подальші розрахунки проводилися за ними.

За відомими значеннями мікродеформацій (табл. 3.6) нами був розрахований рівень мікронапружень у плівках CdTe. При цьому використовувалося значення модуля Юнга $E = 41$ ГПа. Встановлено, що мікронапруження у зразках змінюються в інтервалі $\sigma_0 = 26-44$ МПа. Максимальні значення $\sigma_0 = 44$ МПа виявилися майже у 2 рази меншими за величиною, ніж виявлені рентгенівським методом ($\sigma_0 = 82$ МПа) у плівках CdTe, одержаних аналогічним методом.

Таблиця 3.7 - Розмір ОКР, мікронапруження та густина дислокацій у плівках CdTe

T_s , К	(hkl)	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	σ , 10^{-7} Па	ρ_L , 10^{-14} , лін/м ²	ρ_ε , 10^{-14} , лін/м ²	$\rho_{L\varepsilon}$, 10^{-14} , лін/м ²
423	(111)-(222)	61,0	1,07	4,42	8,06	1,31	7,03
523	(111)-(222)-	64,9	0,64	2,64	7,13	0,47	3,95
623	(111)-(222)	86,7	0,65	2,68	3,99	0,48	3,01
698	(111)-(222)	75,3	0,71	2,93	5,29	0,58	3,78
733	(111)-(222)	72,9	0,68	2,81	5,65	0,53	3,74
813	(111)-(222)	66,2	0,71	2,93	6,85	0,58	4,30
823	(111)-(222)	56,9	0,69	2,85	9,25	0,54	4,86

3.4.2 ФЛ характеристики плівок CdTe

Нами були проведені низькотемпературні дослідження спектрів крайової ФЛ плівок CdTe, нанесених при різних температурах підкладки. Типові спектри від таких шарів наведено на рис. 3.26. 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),

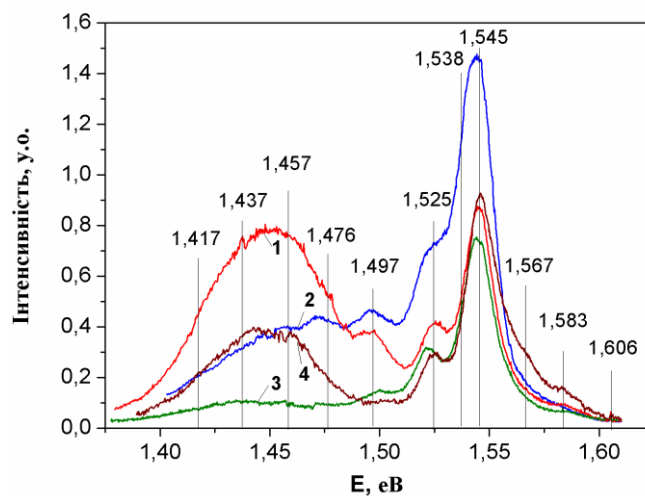


Рисунок 3.26 – Спектри ФЛ зняті при $T=4,5$ К від плівок CdTe (а), одержаних $T_e = 893$ К та різних T_s , К: 473 К (1); 523 К (2); 623 К (3); 823 К (4)

випромінювання зумовлене присутністю протяжних дефектів – дислокацій, чи ДП (Y - смуги), а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів (LO - повторення). Енергії активації відповідних процесів були визначені нами за аналогією до описаного раніше. При цьому ширина забороненої зони 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 3.8.

Лінії пов'язані з рекомбінацією екситонів у монокристалах CdTe добре досліджені. Так у [142] наведено схему енергетичних рівнів екситона локалізованого на нейтральних донорах чи акцепторах та можливі переходи між ними. Звичайно мілкими акцепторами у CdTe виступають елементи першої та п'ятої груп (Li, Na, Cu, Ag, Au, N, P, As) періодичної таблиці елементів, а донорами елементи третьої (Ga, In, Al) та сьомої (Cl, Br, I) груп. Ці елементи є типовими залишковими домішками у сполуках A_2B_6 . У праці [142] наведені енергії іонізації основних легуючих домішок у CdTe, які для акцепторів складають 56 (N) - 263 (Au) меВ, а для донорів (13,67-14,48) меВ. Ці значення були використані нами у подальшому для інтерпретації одержаних результатів.

Слід відзначити, що пік пов'язаний з рекомбінацією вільного екситона при енергіях $E_i = 1,596$ еВ [142] для плівок CdTe як і для монокристалів 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 [143]). Присутність цієї лінії непрямо свідчить про те що досліджені плівки мали p -тип провідності і відповідно концентрація донорних домішок у них є достатньо малою. Мабуть саме тому пік пов'язаний з екситоном зв'язаним на нейтральному донорі $D^0X - 1,593$ еВ 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 3.8 – 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 , $A - Li, Na$ [143]
1,567	1,568	0,039	екситонний	$(A^0X)-LO$ [143]
1,545	1,546	0,061 0,050 0,058-Li, Na	e-A - - ДАП	$A - V_{Cd}^-$ [144] $A - Li, Na$ [143] $(V_{Cd} - O_{Te})^-$ [145] $D - V_{Cd}^-$ [142]
1,538	1,538	0,068 (0,067- V_{Cd})	ДАП -	$D - A$ [146] $D - A (Na)$ [142]
1,525		0,081	(e-A) LO	[145]
1,497	1,496 1,499 1,495	0,109 0,107 0,111	e-A - -	O [147] Ag_{Cd} [142] V_{Cd}^{2-} [142]
1,476	1,474 1,477	0,130	e-A	Y [147] Y (α -дислокації)
1,457	1,459	0,149 0,146	e-A - - ДАР	$(A-X)-LO$ [146] Y [147] Cu_{Cd} [142] $(In - V_{Cd}^{2-})^-$ [142]
1,438	1,436	0,168	e-A ДАР	$(A-X)-2LO$ [145] $(In - V_{Cd}^{2-})^- - LO$ [142]
1,419	1,415	0,187	e-A ДАР	$(A-X)-3LO$ [145] $(In - V_{Cd}^{2-})^- - 2LO$ [142]

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 [143]. Слід відзначити, що згідно з [143] 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 про правильність інтерпретації відповідної 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 працях [147]. Більшість авторів вважають, що він обумовлений переходом електронів між зоною провідності і акцептором (e-A), яким виступає однозаряджена вакансія (V_{Cd}^-) [144] або інший мілкий акцептор [147]. Однак, автори [142] пов'язують це випромінювання з існуванням у матеріалі ДАП, де акцептором знову виступає власний дефект (V_{Cd}^-) [142] чи інша неконтрольована мілка домішка [148].

Іншої думки дотримуються автори [148], які дослідили полікристалічні плівки CdTe у складі ГП CdTe/CdS після відпалів 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 праці [134] 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, 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 [146] у спектрах ФЛ від деформованих монокристалів CdTe і пов'язується ними з дефектами, які генеруються в матеріалі внаслідок ковзання головних Cd(g)-дислокацій. В праці [143] лінія з енергією $E_i = 1,538$ eV пояснюється переходами електронів між ДАП невідомої природи. Подібну точку зору мають і автори [142], які лінію з $E_i = 1,539$ eV пов'язують з ДАП, акцептором 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 [143].

Лінія ФЛ з енергією $E_i = 1,497$ eV спостерігалася у праці [147], 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) або власним дефектом V_{cd}^{-2} ($E_v + 0,111$ eV).

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. 3.26.

Пік з енергією 1,476 eV, у працях [142,143] пов'язують з протяжними ДП та дислокаціями (так звана Y - лінія). У [143] автори вважають, що Y – смугу при (1,46-1,48) eV обумовлюють екситони локалізовані на протяжних дефектах, скоріше за все дислокаціях. В праці [142] уточнюється, що цей пік пов'язаний з рекомбінацією екситону локалізованого на Cd-дислокаціях, що

ковзають. З метою більш точного встановлення природи вказаного піка автори [142] 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.

В [147] 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 праці [149] 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 праці [144], 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 [142] може виступати як мірило кількості цих дефектів у матеріалі.

Слід відзначити, що для полікристалічних плівок 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 [142] 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. 3.26, ця смуга зміщена відносно тієї, що спостерігалася нами експериментально, тому навряд чи особливості спектрів ФЛ 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 In. Ця смуга краще співпадає з тією, що спостерігається експериментально, але все ж зсунута відносно неї. Таким чином інтерпретація широкої смуги в області енергій $\Delta E = (1,413-1,4760 \text{ еВ})$, як обумовленої протяжними дефектами є більш аргументованою.

Нами спостерігалася зміна інтенсивності смуги пов'язаної з протяжними дефектами ($\sim 1,45 \text{ еВ}$) при зміні умов конденсації полікристалічних зразків. Як видно з рисунку 3.26 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 (див.вище), які свідчать про покращення структурної якості (зменшення концентрації дислокацій) об'єму кристалітів конденсатів при підвищенні температури підкладки до $T_s = 623 \text{ К}$, з подальшим її погіршенням при зростанні температури вище цього значення.

При подальшому збільшенні температури підкладки ($T_s > 723 \text{ К}$) відбувалося різке погіршення оптичних властивостей плівок CdTe, що проявляється у виникненні великої кількості додаткових піків на спектрах ФЛ, які врешті-решт перетворюються у 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.

Люмінесцентні дослідження конденсатів одержаних при $T_s = (623-698) \text{ К}$ свідчать, про їх високу структурну і оптичну якість.

3.4.3 Структурні та оптичні характеристики плівок CdTe легованих ітербієм

В результаті комплексних структурних досліджень встановлено, що леговані плівки CdTe на неорієнтованих підкладках в інтервалі температур осадження $T_s=723-773$ К були полікристалічними, однорідними за площею і мали добру адгезію до підкладки.

При низьких температурах конденсації, як і у випадку нелегованих шарів, в результаті інтенсивного вторинного зародкоутворення на поверхні зерен збільшення розмірів кристалітів при збільшенні товщини плівки не відбувалось, а зерна набували рівноосну форму. Розмір кристалітів не перевищував 1-2 мкм (рис. 3.27 а, г). При температурах конденсації $T_s > 748$ К розмір кристалітів значно збільшувався та утворювались конденсати зі стовбчастою структурою росту. В таких зразках середній розмір кристалітів складав 7-10 мкм (рис. 3.27 б, в, д, є).

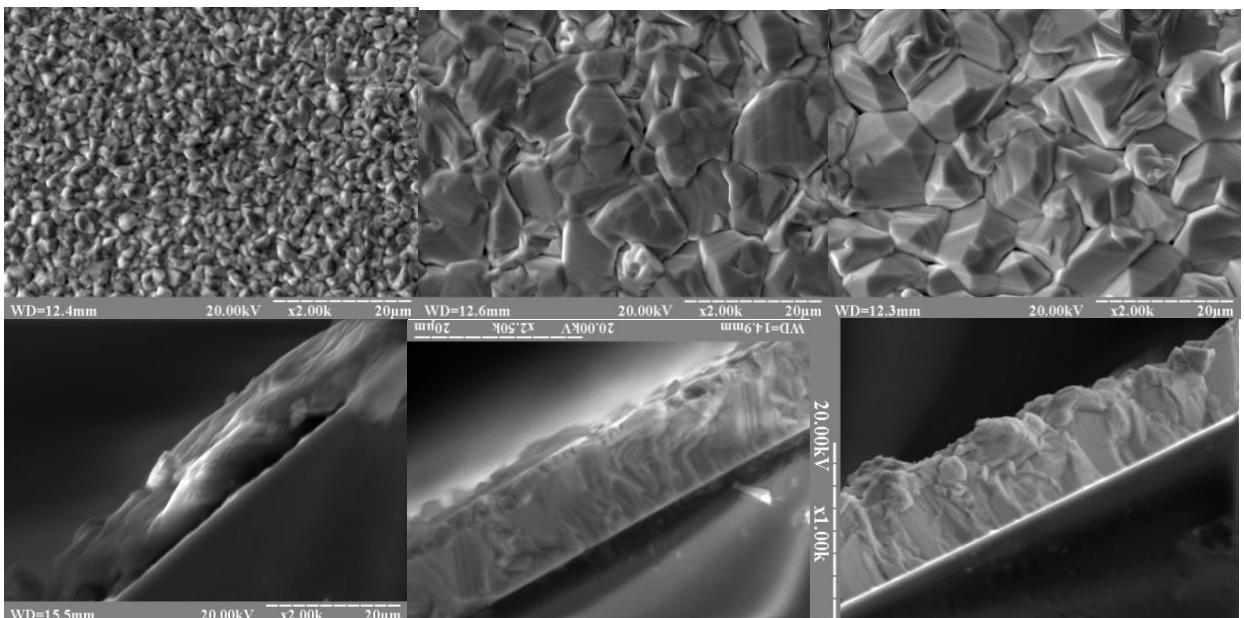


Рисунок 3.27 - Мікроструктура поверхні та фрактограми плівок CdTe:Yb ($d \sim 12$ мкм), одержаних при різних температурах підкладки, К: 723 (а, г); 748 (б, д); 773 (в, є)

На дифрактограмах від плівок зареєстровані піки які відповідають відбиванню від кристалографічних площин (111), (220), (311), (400), (331), (422) та (511) кубічного CdTe, гексагональна фаза або інші домішки не виявлені. При цьому домінуючими за інтенсивністю у всіх випадках був пік (111). Розрахунки за методом обернених полюсних фігур дозволили виявити у плівках аксіальну текстуру росту [111], досконалість якої збільшувалась при збільшенні температури конденсації.

Результати визначення сталої ґратки трьома методами представлені в табл.3,6. Відмінність значень a у плівках CdTe:Yb, одержаних при різних фізико-технологічних умовах конденсації (таблиця 3.9), від періоду ґратки чистого CdTe судячи з всього, пов'язана із введенням домішки Yb у матеріал. Відомо, що кристалохімічний радіус нейтрального атома ітербію складає 0,193 нм, радіус іона Yb²⁺ - 0,116-0,128 нм, іона Yb³⁺ - 0,081 нм, в той час як для Cd, який він може заміщувати у кристалічній ґратці, ці значення складають - 0,156 нм (Cd⁰), 0,099 нм (Cd²⁺).

Таблиця 3.9 – Сталі ґратки матеріалу легованих плівок CdTe:Yb

T_s , К	$a_{(511)}$, нм	a , нм за методом Бредлі - Джея	a , нм за методом Нельсона-Рилі
723	0,64876	0,6487	0,6488
748	0,64854	0,6495	0,6487
773	0,64854	0,6483	0,6485
ASTM	0,64820		

Особливості субструктури плівок CdTe:Yb, одержаних методом КЗО, на сьогодні не досліджені. В той же час дислокації, які утворюють малокутові границі ОКР та приводять до виникнення мікродеформації, можуть виступати в якості пасток для носіїв заряду, визначаючи електрофізичні характеристики

матеріалу. Це обумовлює актуальність дослідження параметрів субструктури плівок в залежності від режимів їх отримання.

Результати визначення розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) L та рівня мікродеформацій ε , а також мікронапружень та густини дислокацій у напрямі перпендикулярному кристалографічним площинам (111) наведені у таблиці 3.7.

Встановлено, що зі збільшенням температури конденсації розміри ОКР зменшуються від $L=91,4$ нм при $T_s=723$ К до $L=78,32$ нм при $T_s=773$ К. Як видно з порівняння результатів наведених у таблицях 3.7, 3.10, отримані значення для легованих плівок дещо більші ніж для нелегованих. Разом з тим значення мікродеформації ε та мікронапруження σ збільшується від $\varepsilon=1,94 \cdot 10^{-3}$ при $T_s=723$ К до $2,28 \cdot 10^{-3}$ при $T_s = 773$ К. Результати розрахунку інших субструктурних характеристик (σ та ρ) також наведені у табл. 3.10.

Таблиця 3.10 - Субструктурні характеристики плівок CdTe:Yb

T_s , °C	hkl	L , nm	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	σ , МПа	Густина дислокацій		
					$\rho_L \cdot 10^{-14}$, лін/м ²	$\rho_{\varepsilon} \cdot 10^{-14}$, лін/м ²	$\rho \cdot 10^{-14}$, лін/м ²
723	(111)	91,4	1,94	79,56	3,60	1,47	1,71
748	(111)	75,6	2,36	96,71	5,23	2,17	2,50
773	(111)	78,3	2,28	93,38	4,89	2,03	2,34

Отримання плівок CdTe з високою оптичною якістю є дуже важливим завданням у фізиці напівпровідників, оскільки такі плівки можуть бути використані для розробки на їх основі нових матеріалів для оптоелектронних пристроїв, а також для розробки СЕ. Включення РЕ в плівки CdTe приводить до гетерування залишкових домішок. Таким чином, поліпшується їх структурна і оптична якість. Спектр ФЛ від плівки легованої ітербієм наведена на рис. 3.28.

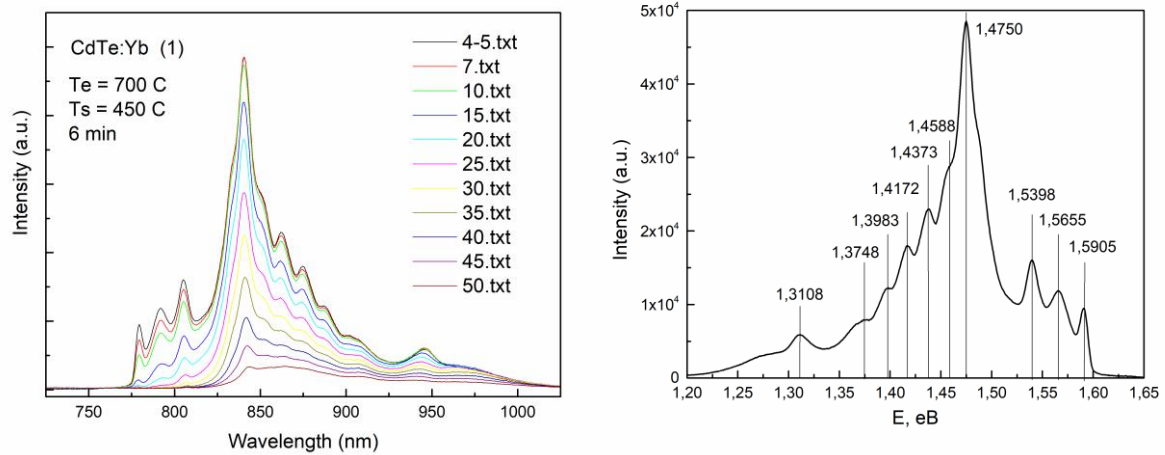


Рисунок 3.28 - Спектри ФЛ зняті при $T=4,5$ К (а) та різних температурах (б) від плівки CdTe: Yb, отриманої при $T_s = 723$ К

Аналіз спектрів ФЛ при $T = 4,5$ К показав, що в його екситонній області з'являється лінія при $E = 1,5905$ еВ, що виникає за рахунок рекомбінації екситонів, локалізованих на флуктуаціях кристалічного поля, а також лінія викликана рекомбінацією екситонів зв'язаних на акцепторі ($E = 1,5932$ еВ). У спектрі також спостерігаються пік ($E = 1,5398$ еВ), що виникає за рахунок оптичних переходів електронів з зони провідності на акцепторний рівень (переход $e-A$) і перехід з донорного рівня з енергією енергії 14 меВ на акцепторний рівень. Інтенсивна смуга, яка спостерігається в області $E = 1,4750$ еВ, виникає через наявність складних власних дефектів акцепторного типу, що складається з вакансії Cd (V_{Cd}^{-2}) і іонізованого донора (D^+). Тут у довгохвильовій області також спостерігаються фононні репліки LO-, 2LO та -3LO цієї лінії. Крім того, в ближній інфрачервоній області з'являється смуга, енергетична позиція якої становить $E = 1,3137$ еВ. Згідно з [150] ця смуга може бути викликана внутрішньо-центральною емісією Yb. Її присутність свідчить, що домішка вбудовується у кристалічну ґратку сполуки.

4 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ

4.1. Структура, люмінесцентні та оптичні характеристики шарів CZT

4.1.1 Структурні особливості плівок CZT

У більшості випадків до структури плівок сполук A_2B_6 та їх твердих розчинів для використання у різноманітних приладах мікроелектроніки пред'являються жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну стовпчасту структуру з досить невисоким рівнем мікро- та макронапружень, ДП, двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією та ансамблем точкових дефектів. Однак, велика кількість досліджень, присвячених вивченню структурних властивостей таких плівок свідчить, що цим, шарам 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 мікродеформацій, схильність до утворення аномальних аксіальних текстур та ін. Ці структурні особливості шарів в кінцевому результаті визначають їх ансамбль точкових дефектів, оптичні та електрофізичні характеристики матеріалів, і тому повинні контролюватися.

В цьому розділі нами вивчався вплив легування плівок CdTe ізовалентною домішкою Zn, в результаті були отримані плівки твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (CZT).

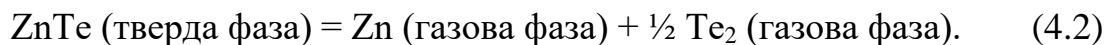
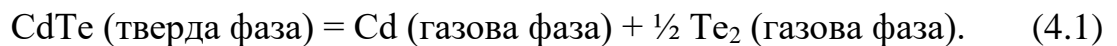
Тверді розчини CZT були отримані двома різними методами: співвипаровуванням шихти ZnTe і CdTe з двох незалежних джерел, та випаровуванням суміші напівпровідників, змішаних в різних концентраціях, з одного випарника.

У випадку співвипаровування шихти з двох незалежних джерел, важливим моментом було визначення температур випарників, при яких

забезпечуються оптимальні умови одержання плівок CZT.

Наші раніші дослідження показують, що оптимальними температурами для отримання високоякісних плівок CdTe та ZnTe є наступні: температура випарника телуриду кадмію $T_{e(\text{CdTe})} = 893 \text{ K}$, температура випарника телуриду цинку $T_{e(\text{ZnTe})} = 993 \text{ K}$ та температура підкладки $T_s = 693 \text{ K}$. Дані температурні режими дають змогу отримувати однофазні плівки бінарних сполук ZnTe та CdTe з високою якістю текстури, малою кількістю мікродеформацій, низькою концентрацією дислокацій та ДП в об'ємі стовпчастих кристалітів, що є придатними для приладового застосування.

Головна складність одержання шарів CZT з використанням вакуумних методів полягає в тому, що CdTe та ZnTe випаровуються неузгоджено з дисоціацією. Процес випаровування можна описати наступним співвідношенням:



Як результат, в газовій фазі наявні як атоми цинку і кадмію, так і молекули телуру. Слід відмітити, що тиск насиченої пари Zn та Cd дуже різний при одній температурі випаровування. Тому, важливо знайти температуру випаровування вихідних матеріалів, при яких парціальні тиски насиченої пари елементів були б досить близькими за значеннями. Розрахунок тисків насиченої пари компонентів твердого розчину проведений нами раніше [151]. В результаті розрахунків визначено, що близькими за значеннями парціальних тиски Zn і Cd ($P \sim 4 \text{ Па}$) можна одержати при температурах випарників ZnTe та CdTe 983 K і 893 K відповідно. Порівняння даних температур з вказаними раніше оптимальними температурами для одержання плівок ZnTe та CdTe показує, що температура випаровування $T_{e(\text{CdTe})} = 893 \text{ K}$ являється оптимальною для отримання CdTe, в той час як температура випарника $T_{e(\text{ZnTe})} = 983 \text{ K}$ є досить близькою за значеннями до

оптимальної температури для ZnTe (993 К). Тому, дані температурні режими були обрані для співвипаровування шихти ZnTe та CdTe для одержання плівок CZT.

На рис. 4.1 показані знімки поверхні досліджених плівок, зроблених за допомогою растрового електронного мікроскопа. Аналіз морфології поверхні плівок дозволив виявити, що середні розміри зерен зменшуються від 5 до 3,5 мкм при збільшенні вмісту цинку у конденсатах. Зі знімку сколів (рис. 4.1 f) було визначено, що для плівок характерна стовпчаста структура росту, аналогічна чистим шарам ZnTe та CdTe [152], а їх товщина складає 22–29 мкм.

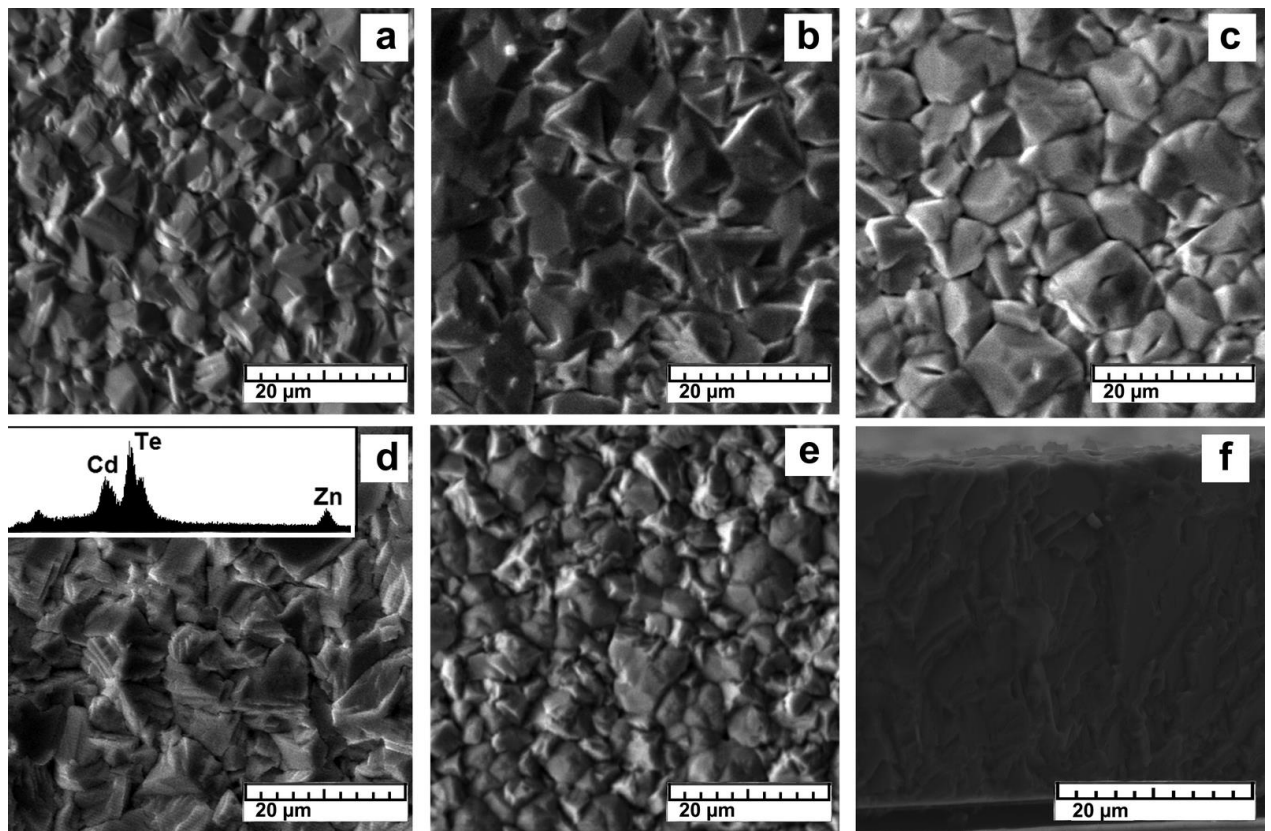


Рисунок 4.1 – Мікрознімки поверхні плівок з концентрацією вмісту цинку: $x=0$ (CdTe) (a); $x = 0,09$ (b); $x=0,24$ (c); $x=0,30$ (d); $x=1$ (ZnTe) (e) та сколу плівки з концентрацією цинку $x=0,30$ (f). Типовий EDS спектр плівок представлений на вставці

Характерний EDS спектр CZT показаний на вставці рис. 4.1 d. Аналіз показав, що одержані плівки містять в своєму складі лише компоненти твердого розчину – Cd, Zn, Te. Сканування поверхні показало, що плівки є однорідними за складом за всією площею. Отримані спектри далі були використані для визначення атомних концентрацій елементів у шарах. Визначено, що досліджені шари мають наступні концентрації Zn: $x = 0$ (CdTe), $x = 0,09$ (зразок CZT1), $x = 0,24$ (зразок CZT2), $x = 0,30$ (зразок CZT3) та $x = 1$ (зразок ZnTe).

На рис. 4.2 показані рентгенівські дифрактограми досліджених зразків. Як видно з дифрактограм, при збільшенні вмісту Zn в плівках, дифракційні піки поступово зміщуються у бік збільшення значень кута дифракції для відповідних кристалографічних площин, що свідчить про зміну періода решітки матеріалу.

Аналіз фазового складу плівок проводився з використанням даних довідника JCPDS (картка № № 15–0770). Як видно з дифрактограм, домінуючим за інтенсивністю є пік на кутах $24,10^{\circ}$ – $24,60^{\circ}$, що відповідає відбиванню від кристалографічних площин (111) кубічної фази ZnTe, CdTe, CZT. Також на рентгенівських спектрах ідентифіковані піки, зв'язані з відбиттям від кристалографічних площин (220), (311), (400), (422), (511) фази типу сфалерит. Слідів інших фаз (наприклад гексагональної) виявлено не було. Однак, на дифрактограмах зразків CZT1 (кут 32°) та CZT3 (кути 37° та 43°), спостерігаються низько інтенсивні піки, що не відносяться до кубічної фази CZT. Ми припускаємо, що вони зумовлені відбиванням від площин плівки Cu, що була осаджена на край досліджуваних зразків в якості струмознімального контакту при дослідження морфології поверхні на електронному мікроскопі.

На дифрактограмах від зразків CZT2 і CZT3 виявлене розділення піків, яке свідчить про виникнення декількох твердих розчинів, концентрація вмісту цинку яких дещо відрізняється, але є близькою за значеннями. Для ідентифікації цих твердих розчинів було здійснено розділення та симуляцію

піків. Наприклад, в обох випадках для піку (111) було проведено розділення на пік з більшою, та пік зі значно меншою інтенсивністю. Для розрахунків структурних та субструктурних характеристик зразків ми завжди використовували пік з більшою інтенсивністю.

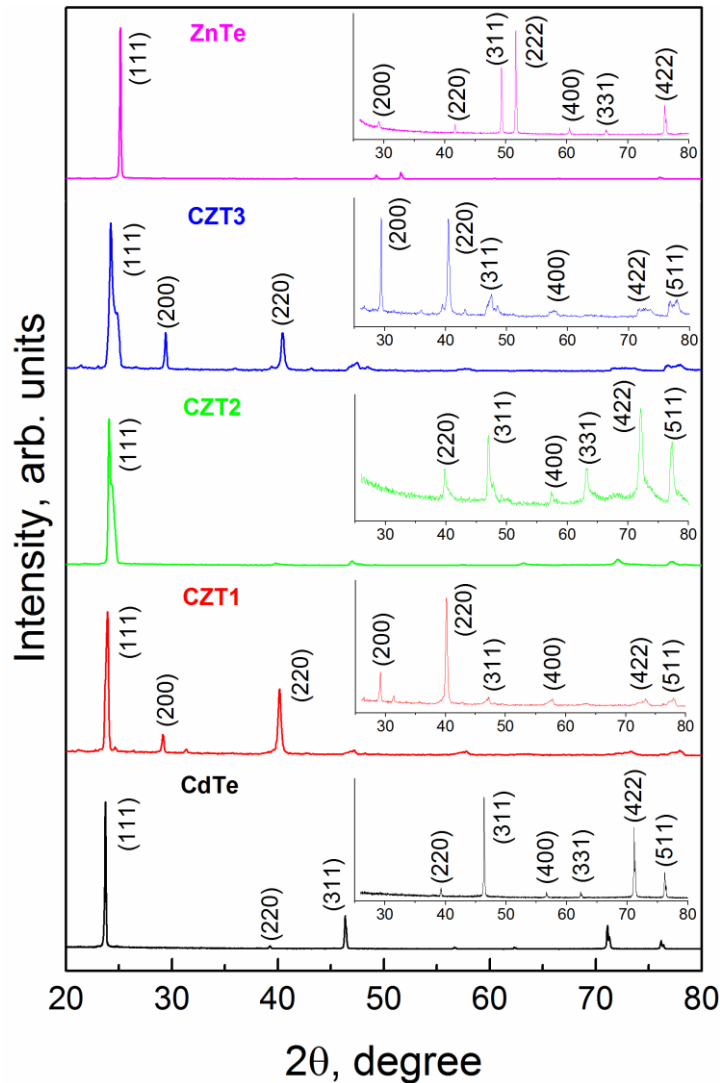


Рисунок 4.2 – Рентгенівські дифрактограми зразків з різною концентрацією вмісту цинку. Положення дифракційних піків (крім піку (111)) у збільшеному масштабі показано на вставках.

Період кристалічної решітки CZT є надзвичайно чутливою характеристикою, так як введенні атомів Zn відбувається її деформація [153]. Тому визначення параметру решітки матеріалу конденсатів проводилось з використанням методу Нельсона – Рілі. Результати розрахунків приведені в

таблиці 4.1. Як видно із таблиці, параметр кристалічної решітки зменшується зі зростанням концентрації Zn, що добре корелює з літературними даними.

Для визначення концентрації вмісту цинку, ми використали закон Вегарда, яким описується залежність між концентрацією та параметром кристалічної решітки матеріалу (співвідношення 4.3).

Таблиця 4.1 – Параметр кристалічної решітки та концентрації складових зразків

Зразок	Zn (x) за даними EDS	Стала ґратки a, нм	Zn (x) за параметром кристалічної ґратки			
			Берченко	Ramalingam	Vegard (JCPDS)	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

$$a(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) = a(\text{ZnTe}) + (1 - x)[a(\text{CdTe}) - a(\text{ZnTe})], \quad (4.3)$$

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

x – значення концентрації цинку.

Слід відмітити, що використання різних літературних даних щодо параметра кристалічної решітки $a(\text{ZnTe})$ та $a(\text{CdTe})$ приводить до різної залежності параметра решітки a від значення x . В нашому випадку ми використовували закон Вегарта і результати, отримані у [151] та брали за основу значення параметрів кристалічної ґратки чистих сполук використовували довідникові дані для монокристалів ZnTe, CdTe [154]. Окрім рівняння (4.3) також використовувались залежності концентрації від

параметру кристалічної решітки для твердих розчинів, які були експериментально визначені в роботах Берченко [1] та Ramalingam [155] (Рис. 4.3 лінії 1–2).

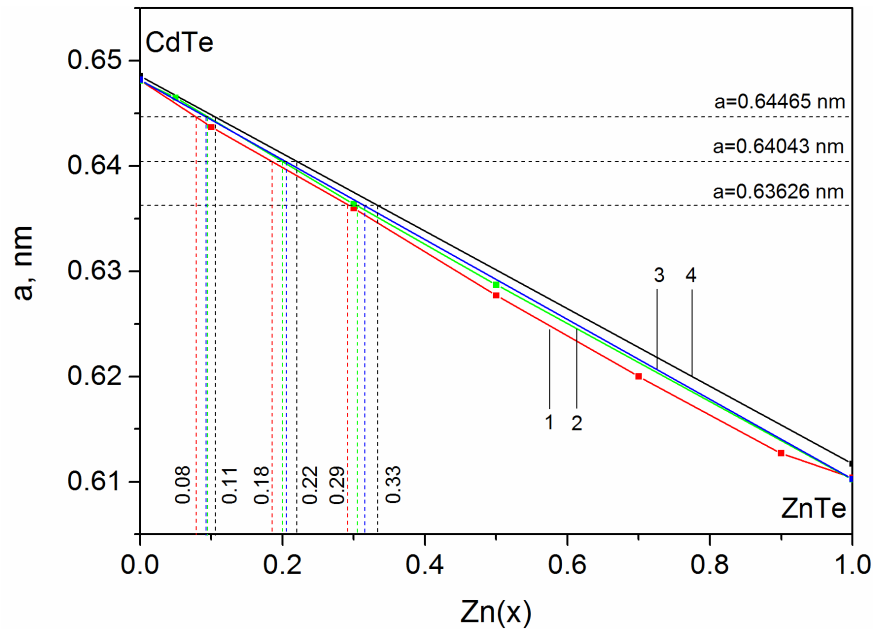


Рисунок 4.3 – Визначення концентрації вмісту цинку в твердих розчинах за періодом решітки матеріалу (1 – Берченко [1], 2 – Ramalingam [155], 3 – Vegard [156], 4 – наші дані). Штрихована лінія вказує на діапазон значень концентрації Zn в зразках CZT, одержаних згідно різним вихідним даним

Аналізуючи залежності сталої решітки a від x , що представлені в роботах [156], слід зазначити, що реальні значення параметра кристалічної решітки та значення, що були знайдені знайденими з використанням закону Вегарда, дещо відрізняються. Тому нами був отриманий інтервал можливих значень концентрації Zn у досліджених шарах (рис. 4.3). Ці дані представлені в таблиці 4.1.

Як видно з таблиці 4.1, значення x одержані за періодом решітки CZT добре узгоджуються з даними одержаними методом EDS. Відмінність може бути зумовлена наявністю у плівках макронапружень, також неоднорідністю розподілу цинку за товщиною плівки.

Розрахунок полюсної густини одержаних плівок показав, що вони мають аксіальну текстуру росту [111]. Слід відмітити, що така текстура росту є характерною для плівок A_2B_6 зі структурою сфалерит, одержаних вакуумними методами [9]. Результати розрахунків показують, що якість текстури росту плівок слабо залежить від концентрації Zn (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – 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

Результати розрахунків розмірів областей когерентного розсіювання та рівня мікродеформацій (рівняння 4–5) за методом Дебая–Шеррера у шарах CZT за напрямками, перпендикулярними кристалографічним площинам (111), (220) та (311) представлені на рисунку 4.4.

Як видно з рисунку, розмір ОКР у напрямі (111) знижується від 74 до 27 нм при зростанні x . Подібна тенденція прослідковується і в інших кристалографічних напрямках. Зі вставки рис. 4.4 видно, що при зростанні концентрації вмісту Zn від $x = 0$ до $x = 0,09$ спостерігається різке підвищення рівня мікронапружень від 0,0007 до 0,0012. При подальшому зростанні концентрації Zn в плівках рівень мікродеформацій збільшується більш плавно та досягає величини $\varepsilon_{(111)}=0,002$.

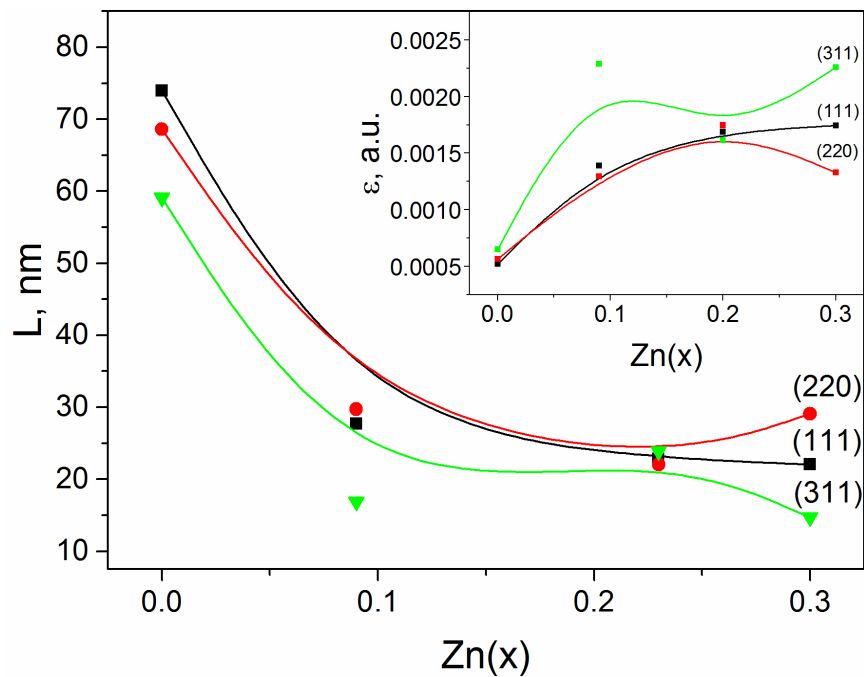


Рисунок 4.4 – Залежність розмірів ОКР (L) в плівках від концентрації вмісту Zn. Наведені значення для кристалографічних напрямів [111], [220] і [311]. Залежність рівня мікродеформацій (ε) від концентрації Zn для [111], [220] та [311] представлена на вставці.

Для CZT1, CZT3 та ZnTe розрахунок розмірів областей когерентного розсіювання та рівня мікронапружень також був проведений за допомогою більш точного методу Хола, так як лише у випадку цих зразків на рентгенівських дифрактограмах спостерігалися відбиття від паралельних кристалографічних площин (111)–(222) та (200)–(400). Результати обчислень приведені в таблиці 4.3.

Як видно з таблиці 4.3, результати розрахунків розмірів ОКР, за різними методами дещо розбігаються. Значення, одержані з використанням формули Дебая–Шеррера в 1,5–2 рази менші, ніж результати отримані методом апроксимації Хола. Подібна тенденція також спостерігається для розрахунків рівня мікродеформацій. Така різниця пояснюється тим, що метод апроксимації Хола, на відміну від методу Дебая–Шеррера, дає змогу розділити внесок мікронапружень і ОКР в уширення дифракційні піків.

Таблиця 4.3 – Субструктурні властивості шарів CZT

Зразок	Zn (x)	hkl	L, нм	$\varepsilon, \times 10^{-3}$	L, нм	$\varepsilon, \times 10^{-3}$	L, нм	$\varepsilon, \times 10^{-3}$
			Шеррер	Шеррер	Гаус	Гаус	Коші	Коші
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
		(222)	53	0,7	–	–	–	–
		(111) – (222)	–	–	89	0,6	71	1,3

4.1.2 Люмінісцентні властивості плівок CZT

Вимірювання спектрів низькотемпературної ФЛ дає можливість визначити положення і характер енергетичних рівнів власних ТД, залишкових домішок, а також визначити їх приблизну концентрацію в напівпровідниках [157]. Це зв'язано з тим, що екситонні лінії проявляють значну чутливість до присутності різного роду дефектів. Звичайно високоінтенсивні лінії, що викликані вільними та зв'язаними екситонами (локалізованими на дефекті) спостерігаються у випадку спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції напівпровідників високої оптичної якості. Як відомо, енергія збудження вільних і зв'язаних екситонів менша, ніж енергія $3E_g$ напівпровідника. Потрібно відмітити, що енергія вільного екситону більша енергії зв'язаних екситонів на величину, рівну енергії зв'язку, що залежить від природи домішки чи власного дефекту. Тобто енергетичний стан зв'язаних екситонів характеризує природу дефектів, які беруть участь у

формуванні екситонних комплексів. У випадку напівпровідникових твердих розчинів проходять локальні зміни потенційного кристалічного поля, які викликані випадковим розподілом компонентного складу напівпровідників [158]. Екситонні стани можуть локалізуватися на цих флуктуаціях. Це може відбуватися шляхом локалізацію або екситона в цілому, або ж дірки зв'язаної з електроном кулонівською взаємодією. Останній випадок характерний для кристалів телуриду кадмію, так як ефективна маса дірки в 10 разів перевищує ефективну масу електрона. Таким чином з'являються низькоенергетичні хвости густини екситонних станів [159]. При низьких температурах, локалізовані екситони займають найнижчий енергетичний стан на цих хвостах. При зростанні температури локалізовані екситони збуджуються до більш високого енергетичного стану. Необхідно відмітити, що енергетичне положення локалізованих екситонів зміщене в область низьких енергій відносно енергії вільних екситонів на величину, яка відповідає енергії близькій до напівширини розподілу локалізованих екситонів на половині максимуму (FWHM). Виходячи з того, що енергія зв'язку вільних екситонів для ZnTe і CdTe становить ~ 10 MeV, можна визначити ширину Σ матеріалу плівок або кристалів.

Таким чином, у твердих розчинах екситони локалізовані як біля точкових дефектів так і поблизу флуктуацій, що відображають неоднорідність складу матеріалу. Вільні та локалізовані екситони доволі часто спостерігаються в спектрах низькотемпературної фотолюмінесценції напівпровідникових матеріалів і їх прояв добре вивчений для об'ємних кристалів сполук A_2B_6 . У той же час екситонні лінії у спектрах від тонких і товстих напівпровідникових шарів зазвичай ідентифікуються тільки як лінії, пов'язані з екситонами, зв'язаними на донорних чи акцепторних центрах. Відповідно, локалізація екситонів пов'язана з присутністю сильної неоднорідності в розподілі катіонів Zn і Cd в даний час не аналізувалася. В результаті, визначення ширини Σ шарів твердих розчинів напівпровідників при високій концентрації компонентів за допомогою вимірювань спектрів

фотолюмінесценції проводиться не зовсім вірно. Аналіз спектрів фотолюмінесценції CZT, представлений нижче, ураховує цей ефект.

Спектри ФЛ досліджених шарів представлені на рис. 4.5. На рис. 4.6. показані спектри, отримані при різних температурах, зразків S1 і S2. Зразок S1 відповідає товстій плівці CdTe, отриманій при тих же фізико-технологічних умовах росту, що і CZT. Треба відмітити, що цей же CdTe використовувався при осадженні шарів твердих розчинів.

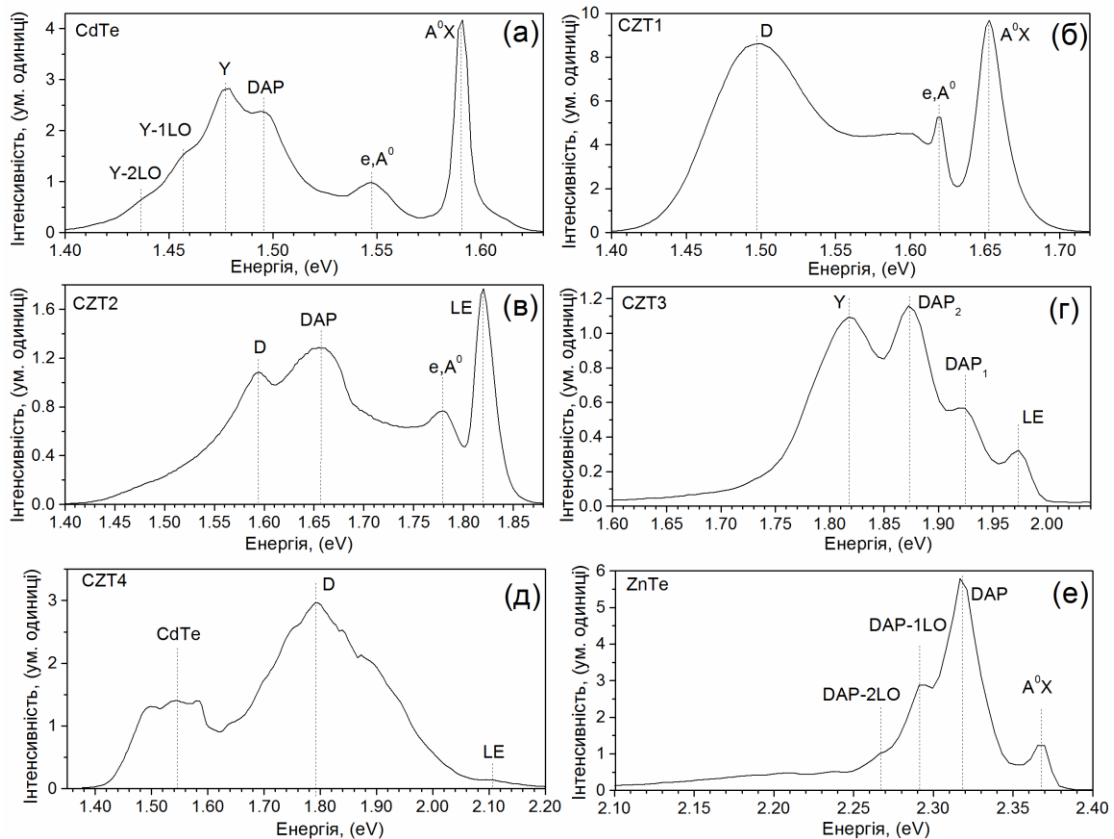


Рисунок 4.5 – Спектри ФЛ від плівок з різною концентрацією цинку ($T = 4$ K): S1 (а), S2(б), S3 (в), S4 (г), S5 (д), S6 (е)

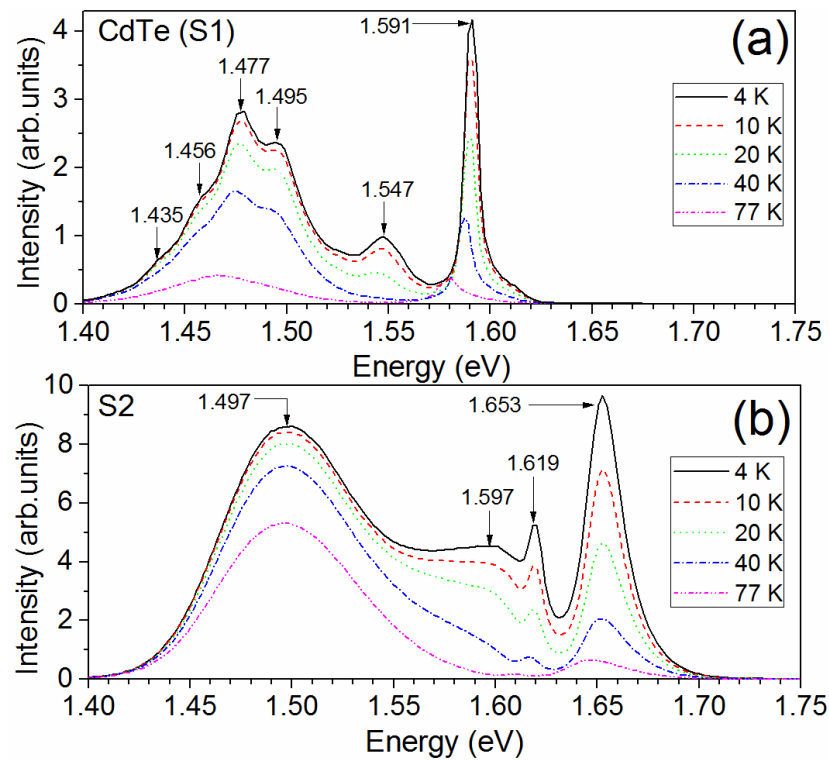


Рисунок 4.6 – Спектри ФЛ, зняті при різній температурі, від зразків S1 – CdTe (a), S2 – CZT (b)

Знімки поверхні досліджених плівок, зроблених за допомогою електронного мікроскопа, представлені на рисунку 4.7. Аналіз досліджень структури плівок показав, що вони мають полікристалічну структуру фази сфалерит з середнім розміром зерен (5,0 - 8,0) мкм. Товщина плівок складала близько $d=30$ мкм. В таблиці 4.3 представлені результати досліджень основних структурних та субструктурних характеристик плівок.

Аналіз представленого на рис. 4.5 спектру фотолюмінесценції свідчить про високоінтенсивне екситонне випромінювання з енергією $E = 1,591$ eV, зумовлене рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральному акцепторі (A^0X -лінія), що утворений за участі вакансій кадмію (V_{Cd}) [160]. Наявність цієї лінії у спектрі фотолюмінесценції свідчить про p -тип провідності CdTe. Енергія цієї лінії при різних температурах (4, 10, 20 і 40 K, відповідно) становить 1,591 eV, 1,591 eV, 1,589 eV та 1,587 eV, що демонструє температурну залежність ширини ЗЗ матеріалу. Як вказувалося раніше, дана енергія дорівнює енергетичному положенню екситона A^0X (E_A^{ex}) плюс

енергія його зв'язку з акцептором, що для телуриду кадмію становить ~ 5 меВ. При цьому енергія утворення вільного екситона - 10 меВ. Звідси знайдемо енергію ЗЗ матеріалу $E_g = E_A^{ex} + 15$ меВ [78]. Відтак, енергетичний стан вільного екситона в плівці телуриду кадмію лежить при 1,596 еВ, а ширина ЗЗ матеріалу становить 1,606 еВ. Дані значення енергії збігаються з відповідними енергіями відомими для об'ємних кристалів CdTe. Присутність високоінтенсивної екситонної лінії вказує на гарну оптичну якість досліджених напівпровідникових плівок CdTe [161]. Слід відмітити, що розглянута лінія має майже симетричну форму. Однак її високоенергетичне плече трохи зтягнуте в наслідок наявності емісії, пов'язаної з вільним екситоном (X-лінія) і екситоном зв'язаним з нейтральним донором (D⁰X лінія).

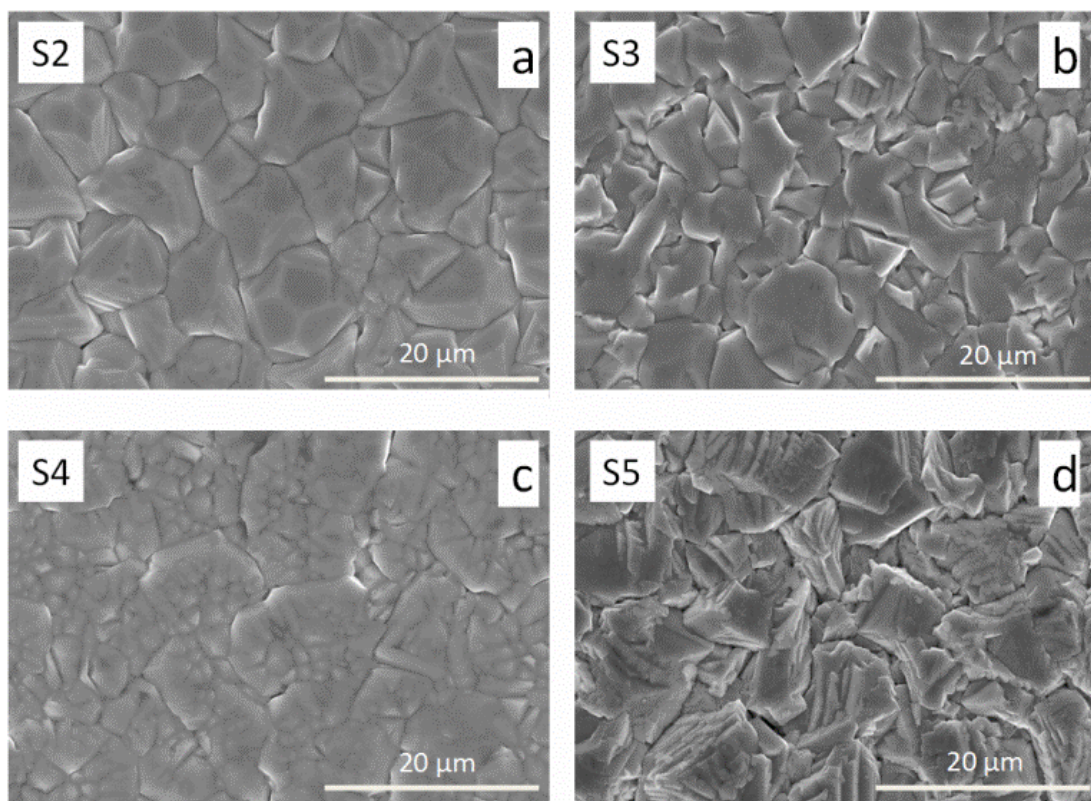


Рисунок 4.7 – Мікроснімки поверхні зразків: S2 (a), S3 (b), S4 (c), S5 (d)

Смуга фотолюмінесценції у спектрі даного зразка при 1,547 еВ зумовлена рекомбінацією вільних електронів на акцепторних центрах ((e, A) – перехід) [162]. Знаючи значення енергії цієї лінії і значення E_g (4,5 К) = 1,606 еВ для телуриду кадмію, ми можемо визначити енергію акцепторного рівня. Згідно з [163] енергія даної лінії може бути представлена наступним чином $E(e; A) = E_g - E_A + 2 kT$. В результаті, легко отримати енергію акцепторного центра, зв'язаного з (e, A) – переходом, а саме $E_A = 59$ меВ. Дане значення досить близьке до значення енергії залягання залишкової акцепторної домішки Na чи Li (58,7 меВ і 58,0 меВ, відповідно). Енергія екситонних комплексів з даними акцепторними домішками складає близько 1,589 еВ [135]. Це свідчить про те, що лінія A°X складається з кількох ліній, які перекриваються. Судячи з всього інтенсивність даної лінії в основному визначається емісією комплексу який включає вакансію Cd.

Широка смуга випромінювання (при 1,495 еВ) може бути обумовлена рекомбінаціями ДАП с участю комплексів ($V_{Cd} - D$), де D це залишковий донор (атоми металів III або VII групи). Різниця між шириною забороненої зони матеріалу $E_g = 1,606$ еВ ($T = 4,5$ К) та положенням цього піку складає 111 меВ. Поряд с цим енергія мілкового донора у телуриду кадмію складає 14 меВ. Використовуючи ці параметри таким же чином як [135], ми визначили енергію акцепторного центра, який приймає участь у випромінюванні пов'язаному з ДАП, а саме 117 меВ. Дана енергія близька до енергії акцепторного центра Ag (107 меВ) [135]. Друга високоінтенсивна смуга спектру ФЛ створена 1LO– і 2LO–фононними повтореннями піку 1,477 еВ що мають енергії 1,456 еВ і 1,435 еВ відповідно. Це вказує на те, що енергія фонона LO в матеріалі складає близько 21 меВ. У відповідності до [164] смуга ФЛ при енергії 1,477 еВ з'язана з Y центром, який відповідає екситонам, зв'язаним на дислокаціях ковзання. В результаті, інтенсивність полоси Y може використовуватись як індикатор присутності дислокацій у півках телуриду кадмію.

У спектрі фотолюмінесценції шарів CZT (зразок S₂), який показаний на рис. 4.6 b, спостерігається високоінтенсивна лінія випромінювання екситонів при 1,653 еВ. Ця лінія головним чином зумовлена рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральному акцепторі (A⁰X лінія). Треба зазначити, що дана лінія має високу енергетичну асиметрію, що може бути зумовлено перекриттям A⁰X лінії с лініями локалізованих екситонів, які не знаходяться в області більш високих енергій. Інша лінія з енергією 1,619 еВ пов'язана з (e, A) переходом, де акцептором виступає вакансія Cd, що має енергію, що дорівнює 49 меВ. Напівширина цієї лінії менша, ніж спостерігалася для плівки телуриду кадмію. Ми вважаємо, що в такому випадку участь в цих оптичних переходах приймають акцепторні домішки з іншими енергіями іонізації.

Це можуть бути залишкові домішки Li, Na, N і P з енергіями активації 58,0, 58,7, 56,0 і 68,2 меВ відповідно [135]. З рис. 3.6 b видно, що 1LO–фононне повторення (E, A)–переходу спостерігається при 1,597 еВ. Інша дуже широка смуга фотолюмінесценції на спектрі при 1,497 еВ відповідає так званій D полосі. Вона зумовлена присутністю протяжних і точкових дефектів (як дислокації), а також наявністю у плівках мікронапружень.

Слід відмітити, що її ширина на піввисоті дорівнює 24 МеВ, тобто майже співпадає з відповідним значенням одержаним для S2 (23 меВ), хоча концентрація вмісту Zn в зразку S3 є значно більшою. Звідси випливає, що зростання концентрації вмісту Zn понад $x=0,10$ приводить до зростання внеску локалізованих екситонів, лінія яких тепер стає домінуючою в екситонній області спектру. Ми вважаємо, що ця екситонна лінія, яка є майже симетричною, в основному зумовлена рекомбінацією локалізованих екситонів. Енергія даної лінії є температурно незалежною в інтервалі температур $T=4,5-40$ К. Поряд с тим, ширина S3 телуриду кадмію знижується в даній області температур приблизно на 4 меВ. Це проходить через випромінювання при зростанні температури локалізованих екситонів у збудженому стані. Отже, для зразка S3 емісія локалізованих екситонів є

домінуючою в спектрі фотолюмінесценції. Взнявши до уваги значення енергії $1/2$ FWHM, що складає 12 MeВ для локалізованих екситонів ми допускаємо, що ширина ЗЗ матеріалу S3 (рис. 4.8) складає 1,842 eВ.

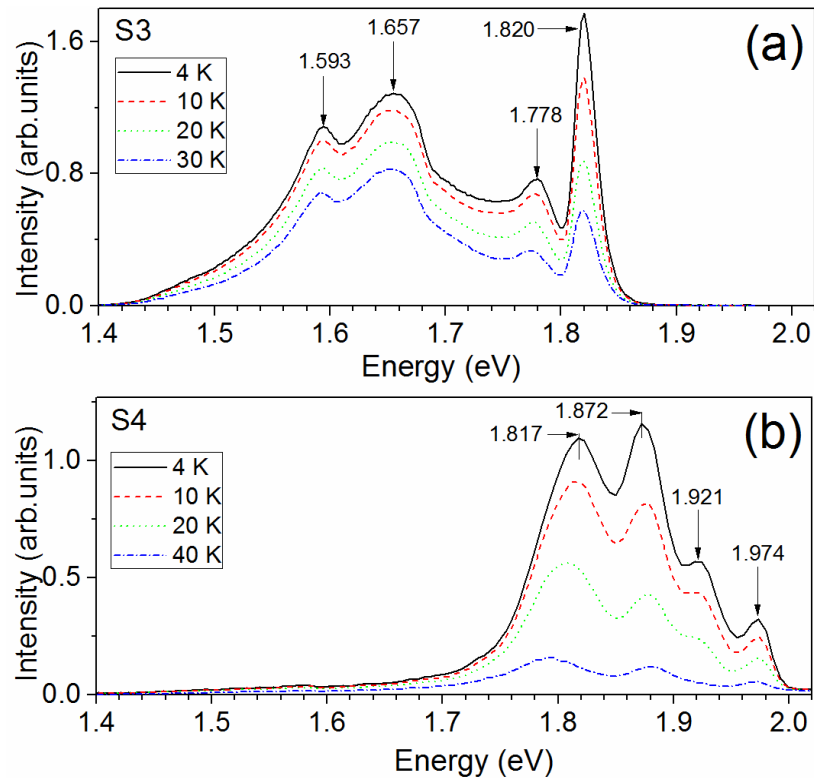


Рисунок 4.8 – Спектри ФЛ зняті при різній температурі від зразків S3 (а), S4 (б)

Спектр фотолюмінесценції даного зразка також включає в себе три широкі смуги з енергіями 1,778, 1,657 і 1,593 eВ. Перша група може бути спричинена переходами (e, A), де енергія акцептора становить 64 meВ (тобто є близькою до енергії іонізації залишкових домішок (Li, Na і P) [135]). Тим не менш, дана група рівнів може бути результатом переходів за участю ДАП, що мають енергії іонізації 14 MeВ і 50 MeВ, відповідно. У такому разі, акцепторний центр зумовлений наявністю вакансій Cd. Смуги фотолюмінесценції при 1,657 eВ і 1,593 eВ швидше за все відповідають випромінюванню DAP за участю A-центрів і D смугі, зв'язаної з присутністю дислокацій.

З рис. 4.8 b видно, що спектр фотолюмінесценції S4 зміщується в область більш високих енергій в порівнянні із зразком S3. Подібно зразку S3, високоенергетична лінія при енергії 1,974 eV відповідає рекомбінація локалізованих екситонів і її енергія не залежить від температури. Зниження інтенсивності ($A \propto X$) – лінії може бути викликана підвищенням рівня мікронапружень і зниженням значень розміру областей когерентного розсіювання у зразку S4. Виходячи з значень енергії $1/2$ FWHM для даної екситонної лінії (12 meV) ми можемо отримати значення E_g матеріалу, що для даного зразка становить 1,996 eV. Інша смуга фотолюмінесценції при 1,921 eV, може бути спричинена переходом (e, A) – за участю акцепторних центрів, що мають енергію 75 MeV або, більш ймовірно, рекомбінації ДАП з енергії 14 MeV і 61 MeV. Остання енергія є близькою до енергії акцепторних центрів, що викликані наявністю залишкових домішок, таких як Li або Na. Широки смуги фотолюмінесценції при 1,872 eV і 1,817 eV відповідають ДАР рекомбінації і емісії γ -діапазону, відповідно. Так очікується, що енергія акцепторних центрів становить біля 110 MeV, що досить близько до енергії акцепторні центр Ag (107 MeV) [135].

На рис. 4.9 а представлений спектр фотолюмінесценції S5, який містить найбільшу концентрацію атомів Zn. Особливістю даного спектру є присутність випромінювання в спектральній області, що є дуже близькою до тієї, що спостерігалася у випадку плівки телуриду кадмію (зразок S1). Так, лінія 1,585 eV є дуже близькою за енергією до ($A \propto X$)–лінії. В той же час, інша лінія при енергії 1,546 eV, може бути викликаною переходом (e, A). В цьому випадку енергія акцептора дорівнює приблизно 60 MeV і практично збігається з енергією залягання рівнів таких акцепторів як Li і Na.

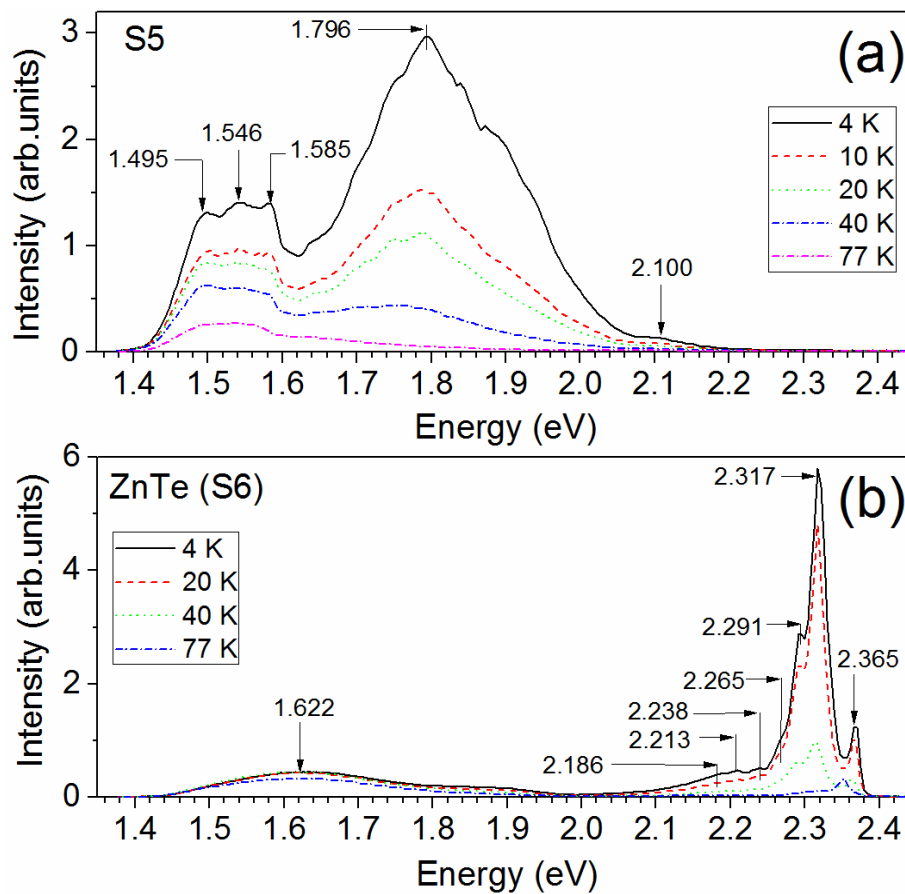


Рисунок 4.9 – Спектри ФЛ зразків: S5 (a), S6 (b)

Випромінювання при 1,495 eV також співпадає з рекомбінацією ДАП з акцептором, який має енергією 111 MeV, аналогічну тій, яка спостерігалася у зразку S1. Розширення даних ліній обумовлене присутністю високої концентрації мікронапружень в даному зразку.

Це підтверджується наявністю дуже широкої смуги у спектрі при 1,796 eV, що скоріш за все зв'язана з випромінюванням за участю різного роду внутрішніх дефектів, головним чином дислокацій. В високоенергетичному регіоні спектру спостерігається низькоінтенсивна смуга фотолумінесценції при енергії близько 2,100 eV. Дана смуга може бути характеризована як сильно уширена лінія локалізованих екситонів. У такому разі напівширина лінії FWHM складає приблизно 40 MeV. Отож, ширина 33 матеріалу дуже збагаченого Zn (зразок S5) може дорівнювати приблизно 2,150 eV.

На рис. 4.9 b представлено спектр фотолумінесценції S6 (плівка телуриду цинку). Лінія з найбільшим значенням енергії при 2,365 eV

відповідає лінії $A^{\circ}X$ і зв'язана з екситонним комплексом, який містить як акцептор вакансію Zn [165]. Виходячи зі значень енергії зв'язування вільного екситона (11 меВ) можна визначити ширину $33 ZnTe$, що дорівнює 2,395 еВ. Найінтенсивніша лінія при значенні енергії 2,317 еВ викликана випромінюванням DAP і є нуль-фононою лінією. У такому разі, цей центр є утвореним донором Cl_{Te} з енергією іонізації 22 МеВ і акцептором V_{Zn} з енергією іонізації 56 МеВ [135]. Інші лінії, що спостерігаються у короткохвильовому регіоні спектру при 2,291 еВ, 2,265 еВ, 2,238 еВ, 2,213 еВ і 2,186 еВ зумовлені фононними повтореннями 1LO-, 2LO-, 3LO-, 4LO- і 5LO лінії 2,317 еВ. Широка смуга при 1.622 еВ обумовлена випромінюванням за участю глибокого домішкового центру.

На рис. 4.10 показана залежність ширини 33 матеріалу плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ від концентрації Zn . Як видно з рисунку, E_g досліджених шарів апроксимується лінійною залежністю, що може бути описана наступним співвідношенням: $E_g(x) = 1,606 \text{ eV} + 0,79 x$.

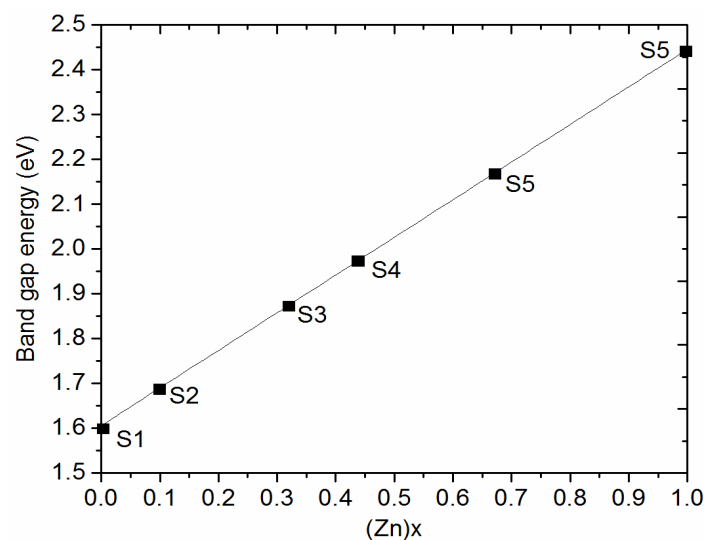


Рисунок 4.10 – Залежність ширини $33 E_g(x)$ матеріалу плівок CZT

4.1.3 Раманівські спектри від плівок CZT

Вивчення шарів CZT також проводилося з використанням методу раманівської спектроскопії (рис. 4.11). Для більш точного аналізу отриманих результатів мають бути вибрані оптимальні умови вимірювань (потужність, довжина хвилі збудження, час накопичення імпульсів), що забезпечать високу якість отриманих спектрів. Причому високе співвідношення сигнал–шум може бути досягнене при резонансних умовах, коли енергія вихідних фотонів E_{in} близька до ширини ЗЗ матеріалу. Для кристалів ZnTe і CdTe при стандартних умовах ця величина відповідає значенням енергій 2,27 і 1,51 eВ, відповідно. Отже, для дослідження шарів CZT зі змінною концентрацією вмісту Zn за допомогою методу раманівської спектроскопії, довжина хвилі лазерного збудження повинна знижуватись при зростанні концентрації цинку у твердому розчині. Таким чином, червоне (647 нм) і зелене (514 нм) , інфрачервоне (755 нм) випромінювання використовувались для дослідження плівок CZT, ZnTe, CdTe, відповідно. Необхідно відмітити, що при резонансних умовах можна очікувати високого фону фотолюмінесценції у спектрах. Підвищений фон ускладнює аналіз спектрів, та може призвести до переповнення детектора.

Резонансні умови також можуть спостерігатися, коли енергія збуджуючого випромінювання E_{in} наближена до ширини ЗЗ матеріалу з врахуванням спин–орбітального відщеплення енергій $E_g + \Delta$ (при кімнатній температурі для телуриду кадмію $E_g + \Delta = 2,41$ eВ), або ж якщо для енергії збуджуючого фотона виконується умова ($E_{in} - h\omega_{LO} = E_g + \Delta$) ($h\omega_{LO} = 21,2$ меВ для телуриду кадмію при температурі 2 К), де $h\omega_{LO}$ енергія фонона матеріалу.

На рис. 4.11 с представлений спектр з кращим співвідношенням сигнал–шум, що був отриманий з використанням випромінювання збудження з довжиною хвилі 785 нм ($E = 1,579$ eВ). Час накопичення сигналу складав 20 с, тоді як потужність лазера була меншою – 0,67 Вт/см².

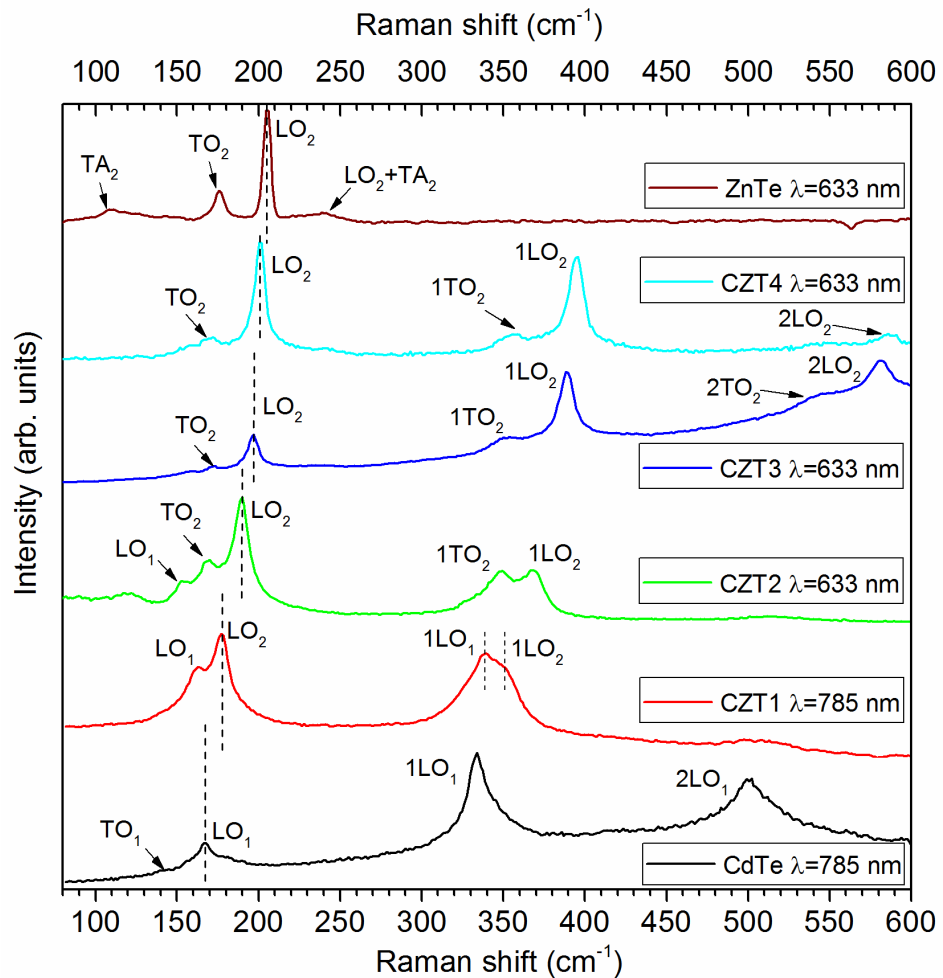


Рисунок 4.11 – Раманівські спектри CZT отримані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 633 (785) нм

Використання енергії збудження близької до ширини Σ_3 матеріалу дозволило отримати резонансний раманівський спектр. Так, на ньому були зареєстровані фононні повторення $1LO_1$, $2LO_1$ і $3LO_1$ CdTe (рис. 4.11 с). Відтак, для отримання резонансного посилення сигналу при вивченні спектрів чистого телуриду кадмію і плівок CZT з $x = 0,10$, значення Σ_3 якого при стандартних умовах складає приблизно 1,57 eV [166], необхідно застосувати випромінювання збудження з енергією $E=1,579$ eV. Разом з тим, випромінювання з довжиною хвилі 633 нм ($E=1,958$ eV) більш підходить для дослідження широкозонних зразків CZT2, CZT3, CZT4 і ZnTe. Для даних вимірювань ми використовували короткий час накопичення сигналу 20 с і невисоку 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 вище згаданого випромінювання представлені на рис. 4.11 (криві 1-4).

Виходячи з робіт [167] позиції мод CdTe і ZnTe в раманівських спектрах CZT зміщуються відносно до положення чистих сполук залежно від концентрації вмісту Zn. Так, мода LO_1 CdTe зміщується в область більших частот в порівнянні з положенням цієї моди для чистого телуриду кадмію (167 см^{-1}), в той же час як моди TO_1 CdTe, LO_2 і TO_2 зміщуються в область менших частот [168]. В цілому дана тенденція спостерігалася у всьому дослідженні.

З рис. 4.11 видно, що спектр CZT1 містить два піки при частотах 162 і 178 см^{-1} , що були ідентифіковані як моди LO_1 телуриду кадмію і LO_1 телуриду цинку відповідно, а також їх фононні повторення $1LO_1$ і $1LO_2$. Таким чином, раманівський спектр CZT1 виявляє двомодну поведінку, аналогічну до описаної у роботах [167–169]. Спектри зразків CZT2, CZT3 і CZT4 демонструють більше зміщення моди LO_2 відносно положення 206 см^{-1} характерного для чистого телуриду цинку. В таблиці 4.4 представлені значення енергій піків, що відповідають моді LO_2 плівок. У випадку спектрів раманівського розсіювання зразків CZT2–CZT4, в яких високий вміст цинку, з'являється пік малої інтенсивності, який належить моді TO_2 ZnTe. При цьому положення даної моди дещо зміщене у область меншої частоти. Поряд з тим у спектрах раманівського випромінювання CZT1 і CZT2 мода LO_1 зміщена відносно моди LO_1 CdTe у більш енергетичну область. Треба відмітити, що інтенсивності моди CdTe знижується зі зростанням концентрації цинку. Більш того, мода LO_1 не спостерігається у спектрах зразків CZT3 і CZT4 (з високою концентрацією вмісту Zn), і тільки спектр чистого CdTe містить слабкий TO_1 пік телуриду кадмію. Спектр зразка телуриду цинку містить домінуючий пік моди LO_2 і піки з набагато меншою інтенсивністю, що належать модам TO_2 (177 см^{-1}), а також поперечній акустичній моді TA (109 см^{-1}) і її комбінації з LO_2 модою при 241 см^{-1} , тобто TA + LO_2 .

Для визначення концентрації вмісту Zn у зразках за даними раманівських спектрів нами була використані залежності положення моди LO_2 телуриду цинку від складу матеріалу, які були представлені у [170]. Було встановлено, що існує деяка невідповідність між положенням піку моди

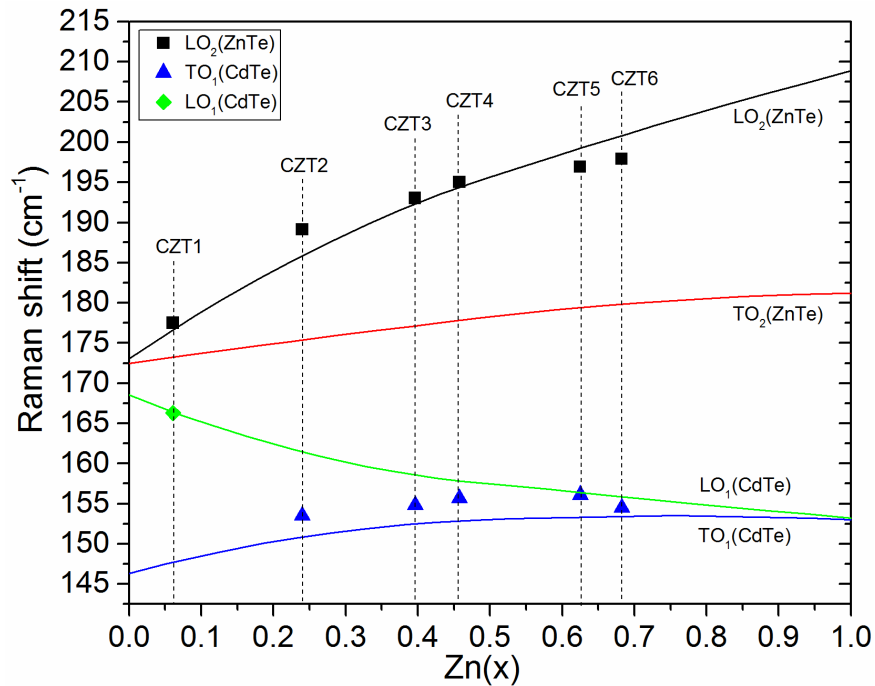


Рисунок 4.12 - Залежності CdTe і ZnTe-подібних мод від вмісту цинку. Суцільні лінії-довідкові дані [170], точки - експериментальні результати

ZnTe у плівці чистого телуриду цинку, одержаній в цій роботі, та в роботі [168]. Це може бути пояснене тим, що на відміну від нашого дослідження, раманівські спектри там вивчалися при низьких температурах. Проте відмічена невідповідність значно менша ніж та, що спостерігається при порівнянні наших результатів з роботою [167]. Саме тому для подальшого аналізу ми використовували залежність, яка пов'язує положення піку моди LO_2 ZnTe від вмісту Zn x , яка була представлена в роботі [168].

Як видно з рис. 4.12, для CZT спостерігається деяка невідповідність частот виявлених мод з довідниковим даним. Так одержані 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 см^{-1} . Відхилення значень частот мод фононних коливань для полікристалічних шарів від даних, одержаних для монокристалів, може бути спричинене впливом мікрореформацій кристалічної решітки, аналогічно до робіт [154,171]], де досліджувалися матеріали з кристалічною структурою типу сфалерит. Проте загалом отримана для полікристалів залежність в цілому непогано корелює з теорією оптичних фононних коливань у твердих розчинах CZT.

Значення x у вивчених зразках наведені в таблиці 4.4. Як видно з таблиці, достатня відповідність між результатами, отриманими за допомогою раманівської спектроскопії та іншими методами спостерігається лише для зразків CZT1 та CZT2.

Таблиця 4.4 – Деякі характеристики зразків, одержані 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), eV	Раманівське зміщення LO_2 , cm^{-1}
		XRD	EDS	Параметр решітки, 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

4.2 Морфологія поверхні та структура плівок твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

В результаті структурних досліджень шарів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (СМТ) встановлено, що плівки осаджені на неорієнтуєчі підкладки при $T_s > 373 \text{ K}$ 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.

Знімки поверхні плівок СМТ одержані за допомогою сканувального електронного мікроскопа представлені на рисунку 4.13. Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО та товщиною плівок. При зростанні T_s і товщини шару d , зменшенні ΔT їх середній розмір в площині плівок зростає. При цьому для конденсатів отриманих в однакових умовах розмір кристалітів визначався також видом матеріалу, що випаровувався. Плівки СМТ мали дещо менший розмір зерен порівняно з плівками CdTe, одержаними при подібних умовах конденсації, однак при нанесенні в оптимальних умовах їх розмір кристалітів перевищував (5-8) мкм при $d \sim 10$ мкм.

Дані рентгендифрактометричних досліджень плівок СМТ наведені на рис. 4.14. 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 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 Mn не реєструвався. Шари отримані при температурі підкладки $T_s = 823$ К склалися з MnTe, що мав гексагональну структуру (рис. 4.14 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. 4.15. Як видно з рисунку, текстурованість шарів CdTe є дуже високою при низьких та високих температурах підкладки (крива 1). У плівках, нанесених при проміжних температурах, домінувальна текстура росту [111] виражена більш слабо.

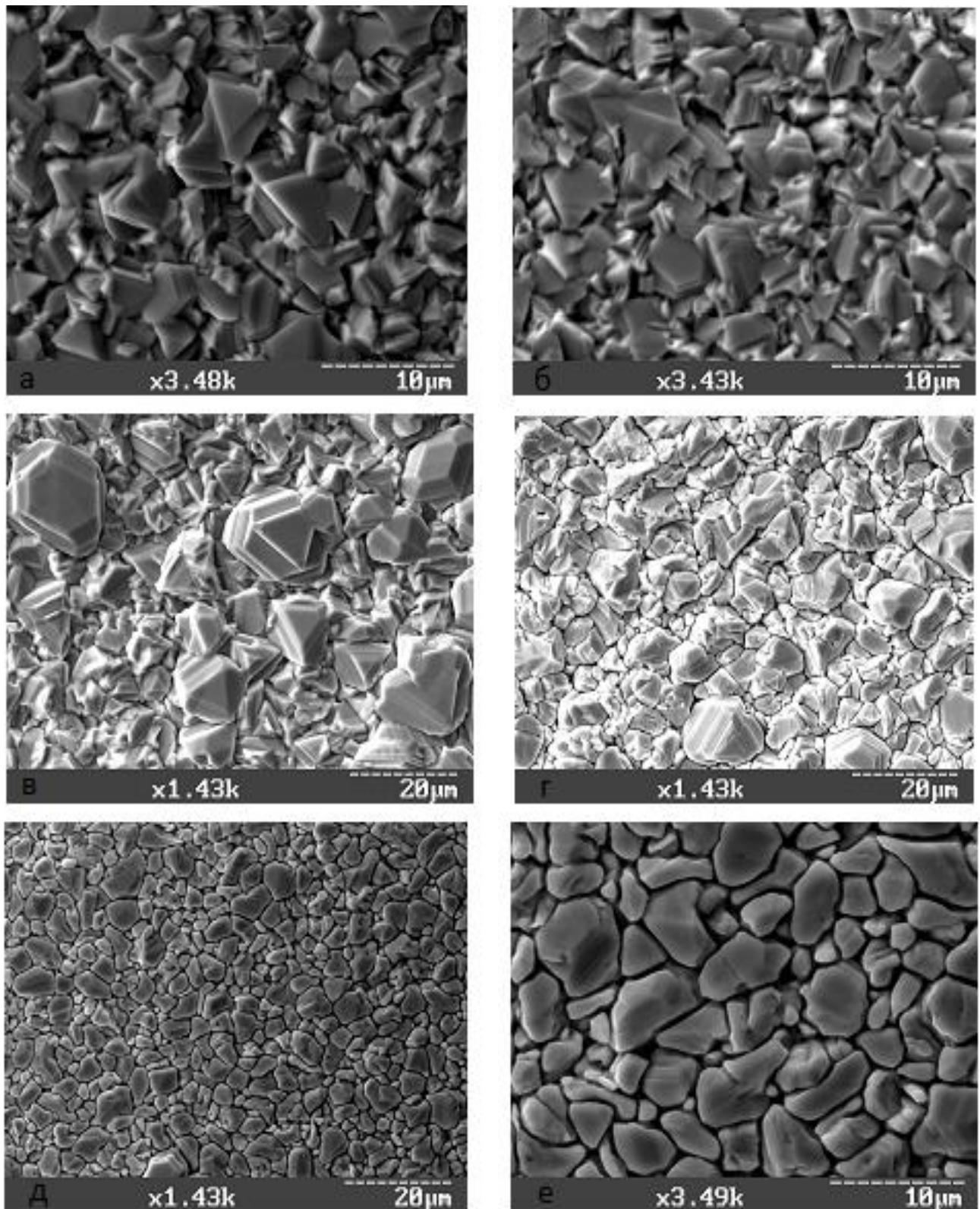


Рисунок 4.13 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок СМТ, отриманих при різних режимах конденсації: $T_e=1023$ К, $T_s=798$ К (а, б), $T_e=1123$ К, $T_s=798$ К (в, г) $T_e=1073$ К, $T_s=723$ К (д, е)

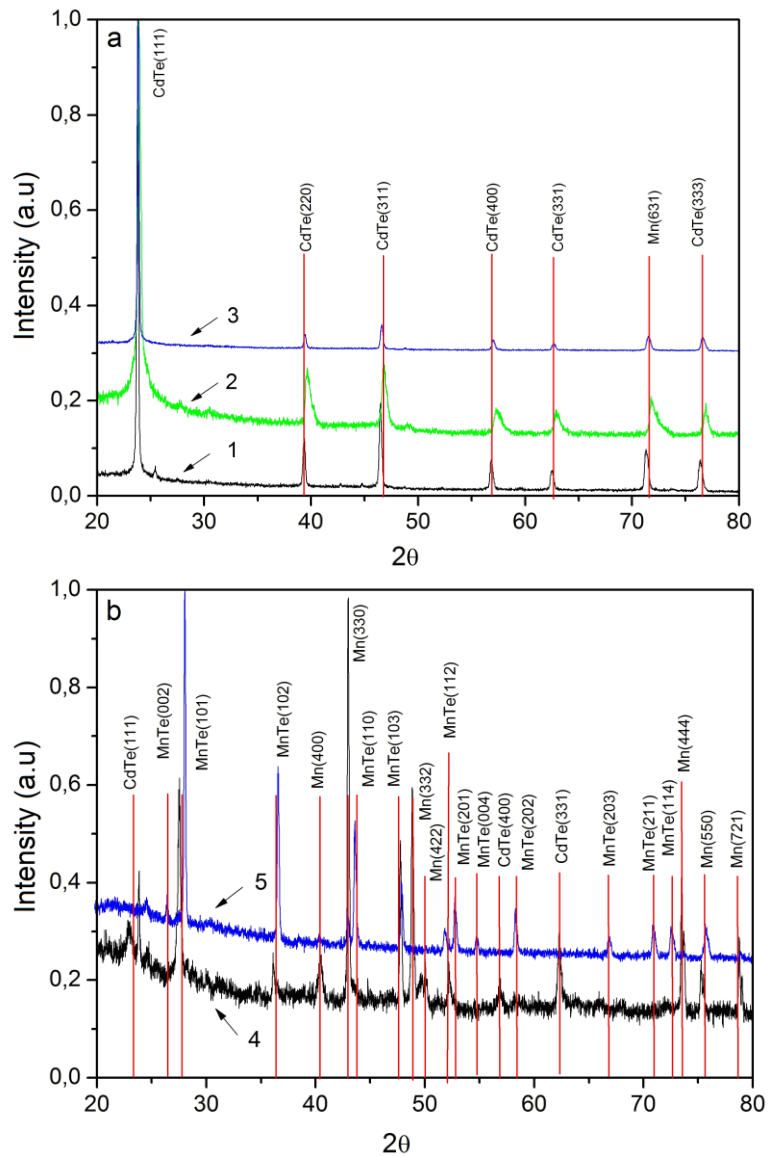


Рисунок 4.14 - Дифрактограми від плівок одержаних співвипаровуванням шихти CdTe та Mn при різних температурах підкладки T_s , К: 623 (1); 673 (2); 723 (3); 773 (4); 823 (5)

У цій області в конденсатах збільшується кількість кристалітів орієнтованих різноманітним чином, що іноді навіть приводить до зміни типової текстури росту на іншу. Порівняно з шарами CdTe текстурованість плівок СМТ була суттєво гіршою (рис. 4.15, крива 2).

Залежність значень періоду ґратки CdTe, одержаних методом Нельсона – Рілі, від температури підкладки представлена на рис. 4.16. 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 матеріалу шарів CdTe практично не відрізняється від періоду відпаленої шихти, з якої конденсувалися плівки.

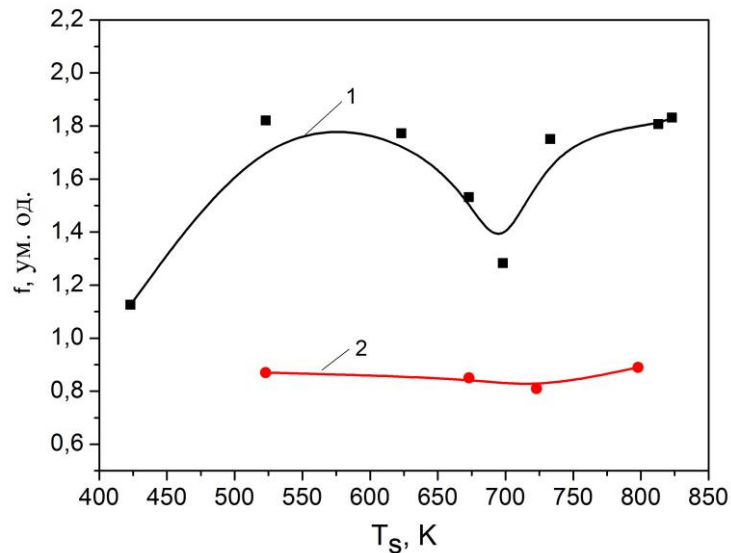


Рисунок 4.15 - Залежність орієнтаційного фактору f від T_s для плівок CdTe та CMT

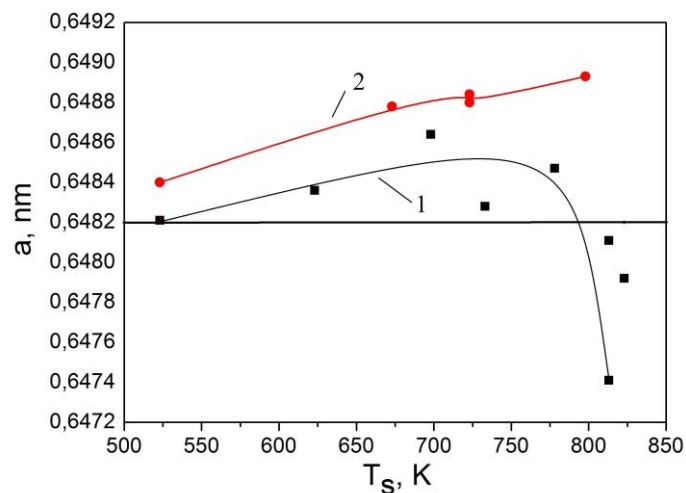


Рисунок 4.16 – Залежність сталої ґратки a плівок CdTe (1) та CMT (2) від температури підкладки. Безперервна лінія – довідникові дані

Період ґратки плівок CMT виявився більшим ніж у чистого CdTe (рис.4.16) і складав $a=(0,64840-0,64893)$ нм, хоча добре відомо що введення

Mn у кристалічну ґратку матеріала за механізмом заміщення атомів Cd приводить до зменшення a .

Отримані результати можна пояснити або впровадженням атомів Mn у міжвузля кристалічної ґратки матеріалу, або суттєвим відхиленням складу плівок від стехіометричного.

Для вивчення елементного складу та стехіометрії плівок конденсатів нами застосовувався метод рентгенівського мікроаналізу (EDAX). Типові характеристичні спектри від плівонок СМТ наведені на рис. 4.17. Як видно з рисунку, на спектрах виявляються тільки лінії складових твердого розчину

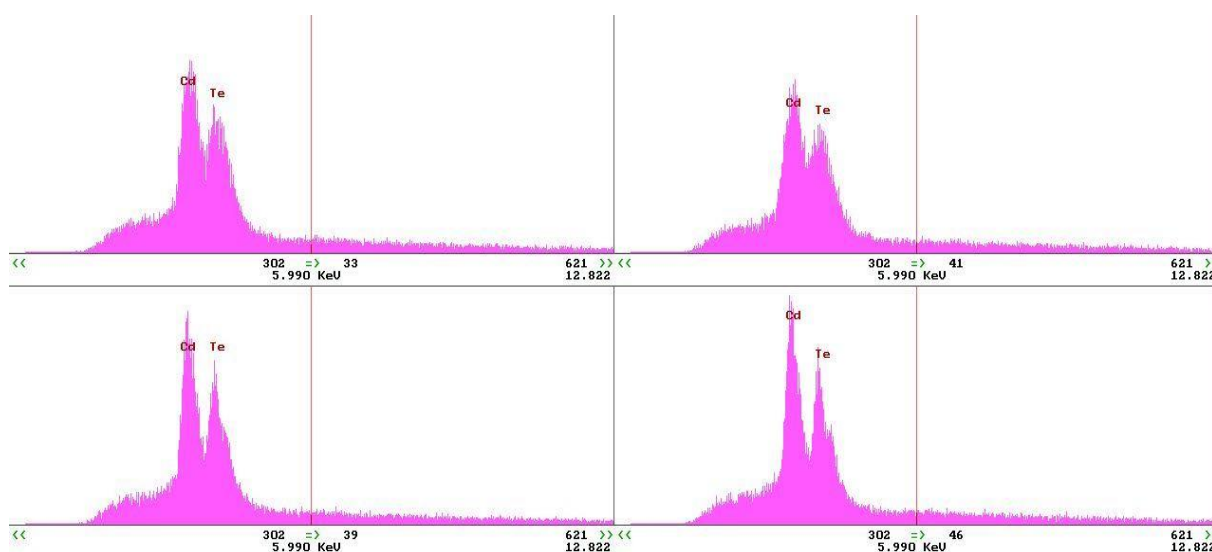


Рисунок 4.17 – Фрагменти характеристичних рентгенівських спектрів від плівок СМТ, одержаних при температурах підкладки $T_s = 673$ К (1), 723 К (2, 3), 798 К (4) та випарника T_e : 1023 К (1,2,4), 1123 К (3)

Cd, Te, та в деяких випадках на межі чутливості методу - Mn. Це свідчить про те що вміст марганцю у плівках не перевищує 4-5 %. Про присутність Mn у тонких шарах у кількості 2-4% свідчить також збільшення ширини забороненої зони матеріалу порівняно з плівками чистого CdTe.

Для одержання плівок з більшим вмістом марганцю в процесі нанесення шарів проводилося випаровування шихти твердого розчину $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$. Після цього склад плівок аналізувався методом PIXE. Спектри PIXE та розподіл марганцю в нанесених шарах наведені на рис. 4.18 та 4.19.

Як видно з рис. 4.19 розподіл Mn у плівках досить однорідний, хоча іноді спостерігаються області з підвищеною концентрацією цієї домішки.

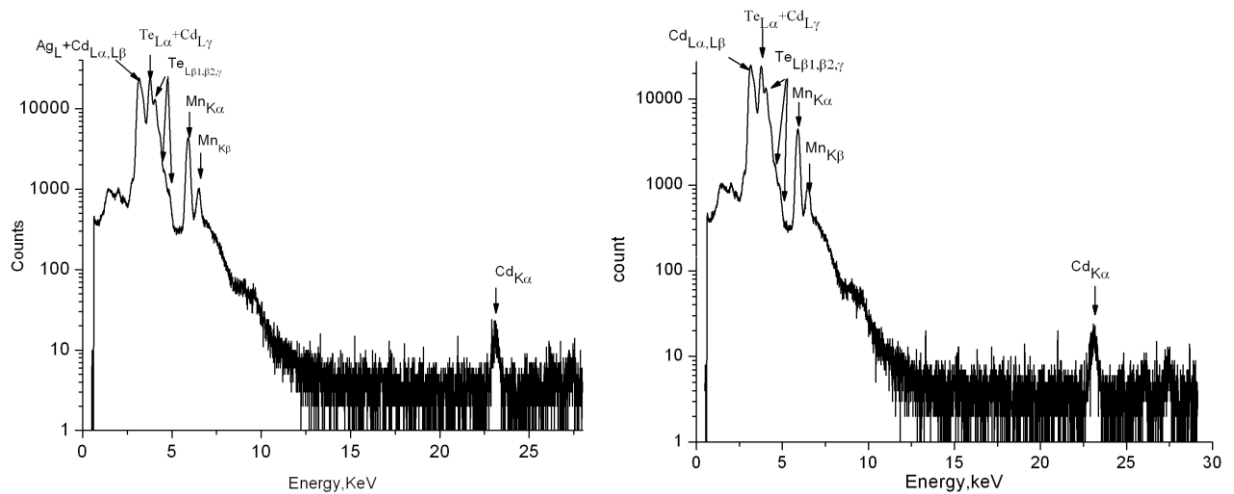


Рисунок 4.18 – Спектр РІХЕ від плівки СМТ при опроміненні протонним пучком з енергією 1,4 МеВ в точках 1 (а) та 2 (б) (ділянки розміром 200×200 мкм). $T_{eCdTe}=893$ К, $T_{eMn}=1123$ К, $T_s=623$ К

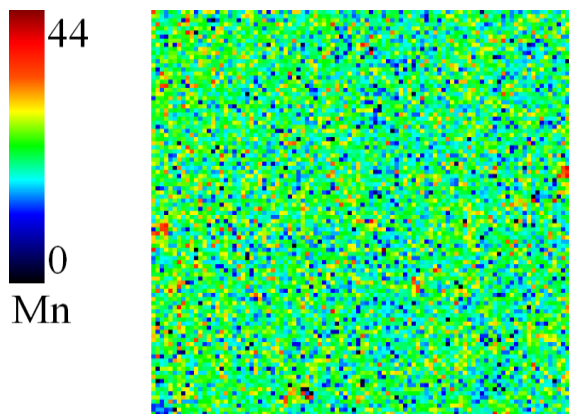


Рисунок 4.19 – Розподіл марганцю за площею плівки СМТ в точці 1 (ділянка розміром 200×200 мкм, розмір пучку 5,2×3,6 мкм, заряд $Q=2 \times 10^{-10}$ Кл/пиксел, растр 100×100 пікселей, шаг сканування 2 мкм). $T_{eCdTe}=893$ К, $T_{eMn}=1123$ К, $T_s=623$ К

За спектрами РІХЕ з використанням програми GUPIXWIN визначено масову концентрацію елементів у плівках СМТ, отриманих як випаровуванням шихти твердого розчину так і співвипаровуванням сполуки CdTe та Mn. Ці данні наведені у таблиці 4.5. У цій таблиці також

представлені результати розрахунків атомної концентрації елементів в одержаних плівках.

При випаровуванні шихти $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ одержати плівки з атомним вмістом Mn більшим ніж (4-5) % не вдалося внаслідок малого тиску цього

Таблиця 4.5 – Елементний склад плівок СМТ визначений методом РІХЕ

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.
723	1073	-	45,01	0	54,99	48,16	0	51,84	0,93		Випар. $Cd_{0,7}$ $Mn_{0,3}Te$
723	1123	-	46,00	0	54,00	49,16	0	50,84	0,97		
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	

елементу 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 за поверхнею у таких плівках бів рівномірним.

4.3 Хімічний, фазовий склад та оптичні властивості плівок $Zn_xCd_{1-x}S$

В останні роки значно зріс інтерес до пошуку та створення нових напівпровідникових матеріалів з заданими властивостями. В плівкових СЕ з поглинаючим шаром $CdTe$, $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) та деяких інших у наш час як віконний шар традиційно використовується сульфід кадмію [172,173]. Однак сьогодні розглядається можливість заміни CdS альтернативним матеріалом легованим цинком - $Zn_xCd_{1-x}S$ [174]. Плівки цього твердого розчину мають

покращені оптичні характеристики, в той же час, зміна вмісту цинку в матеріалі дає можливість регулювати ширину забороненої зони та період ґратки напівпровідника [175]. Це забезпечує збільшення пропускання світла в широкому хвильовому діапазоні до поглинального шару СЕ та зменшення кількості центрів рекомбінації носіїв заряду на ГП за рахунок кращого узгодження параметрів кристалічної ґратки контактуючих матеріалів.

В цьому розділі викладені результати вивчення впливу фізико-технологічних параметрів нанесення на хімічний склад і деякі структурні та оптичні властивості плівок твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}S$, одержаних методом вакуумного випаровування.

Візуальний огляд одержаних плівок показав, що вони були оптично прозорими та однорідними. Дифрактограми від досліджених зразків представлені на рис. 4.20 а.

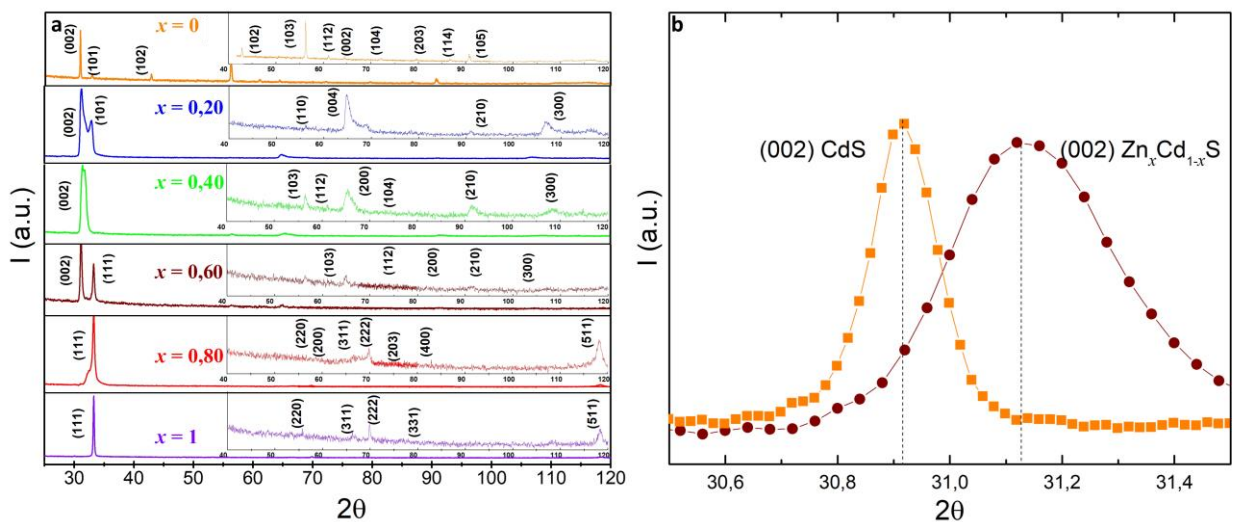


Рисунок 4.20 - Дифрактограми від плівок $Zn_xCd_{1-x}S$ з різною масовою концентрацією цинку x в вихідній шихті (а) та зміщення положення дифракційного піку (002) (масова концентрація цинку в шихті $x = 0,60$), відносно піку CdS ($x = 0$) (b)

В результаті їх аналізу встановлено, що в залежності від хімічного складу шарів, домінуючими за інтенсивністю були відбивання від кристалографічної площини (002) гексагональної фази сульфїду кадмію, або (111) кубічної фази сульфїду цинку. При цьому, у випадках, коли $x > 0$, спостерігається зміщення дифракційних піків у сторону збільшення кута 2θ , відносно значень характерних для чистих плівок CdS (рис. 4.20 b). Це свідчить про те, що отримані плівки дійсно являються твердими розчинами вказаних матеріалів та про наявність мікронапружень у кристалічній ґратці матеріалу [55]. Було виявлено, що в нанесених у КЗО конденсатах $Zn_xCd_{1-x}S$ відбувається фазовий перехід від гексагональної фази до кубічної при концентрації цинку $x \geq 0,8$. Подібна закономірність спостерігалась в інших працях, присвячених вивченню шарів $Zn_xCd_{1-x}S$ [54,58,176].

Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок наведені на рис. 4.21. Встановлено, що одержані шари складаються з зерен різних фракцій (як мілких, так і крупних). Їх середній розмір змінюється від 0,85 мкм для CdS до 1,15 мкм для плівок ZnS відповідно. Загалом, розмір зерен в плівках $Zn_xCd_{1-x}S$, одержаних методом випаровування в КЗО значно більший, ніж у шарах, одержаних хімічними методами, де, як правило, середній розмір зерен не перевищує $< 0,1$ мкм [51,177]. Більші розміри зерен в таких шарах дозволяють зменшити рекомбінацію згенерованих світлом носіїв заряду на їх границях, збільшити їх час життя і довжину вільного пробігу, та покращити оптичні характеристики плівок, що має привести до збільшення ККД сонячних перетворювачів на їх основі [36,178,179].

Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання зразків, одержаних з шихти з різною концентрацією, наведені на рис. 4.22 а. Наявність інтерференційних піків на спектрах свідчить про однорідність плівок за площею.

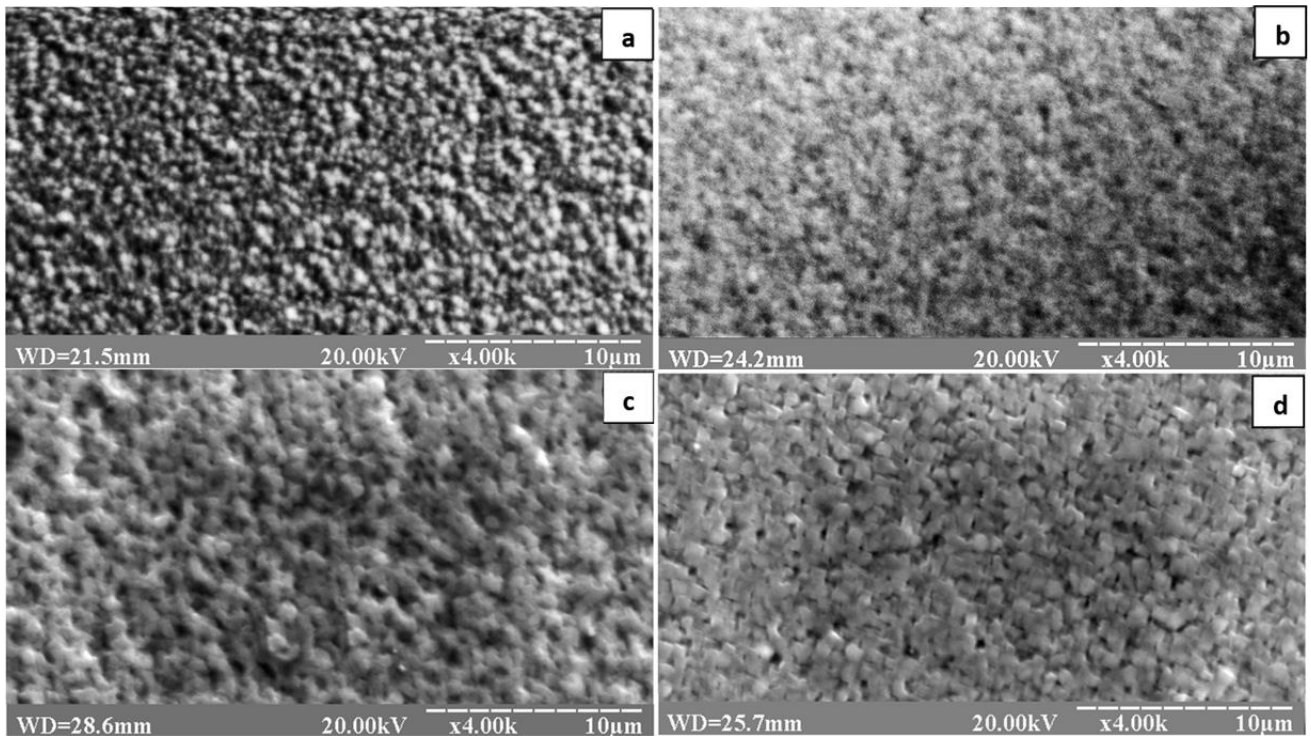


Рисунок 4.21 - Типові електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок $Zn_xCd_{1-x}S$ з різною масовою концентрацією цинку x в вихідній шихті: 0 (a); 0,40 (b); 0,60 (c); 1 (d).

Як видно з рис. 4.22 а, досліджені плівки мають досить високий коефіцієнт пропускання світла в широкому діапазоні довжини хвилі. Закономірно, найменший коефіцієнт пропускання світла спостерігався для плівки чистого CdS ($x = 0$), яка, як встановлено у подальшому, має найбільшу товщину, а найбільший – для плівок чистого ZnS та твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}S$. З урахуванням явища інтерференції максимальні значення коефіцієнта пропускання спостерігалися для шарів з $x = 0,4$ ($\lambda = 655$ нм, $T = 97,52\%$) та $x = 1$ ($\lambda = 410$ нм, $T = 98,27\%$), хоча в середньому коефіцієнт пропускання світла зростає зі зменшенням їх товщини та збільшенням масової частки цинку у зразках. Крім того, з графіку видно, що вихідні матеріали мають високі значення коефіцієнту пропускання в більш вузьких хвильових діапазонах, в той час як $Zn_xCd_{1-x}S$ демонструють високе пропускання світла в широкому діапазоні. Це може пояснюватись тим, що кожен з вихідних матеріалів краще

пропускає світло в різних частинах спектру, а плівки твердих розчинів поєднують в собі властивості обох матеріалів.

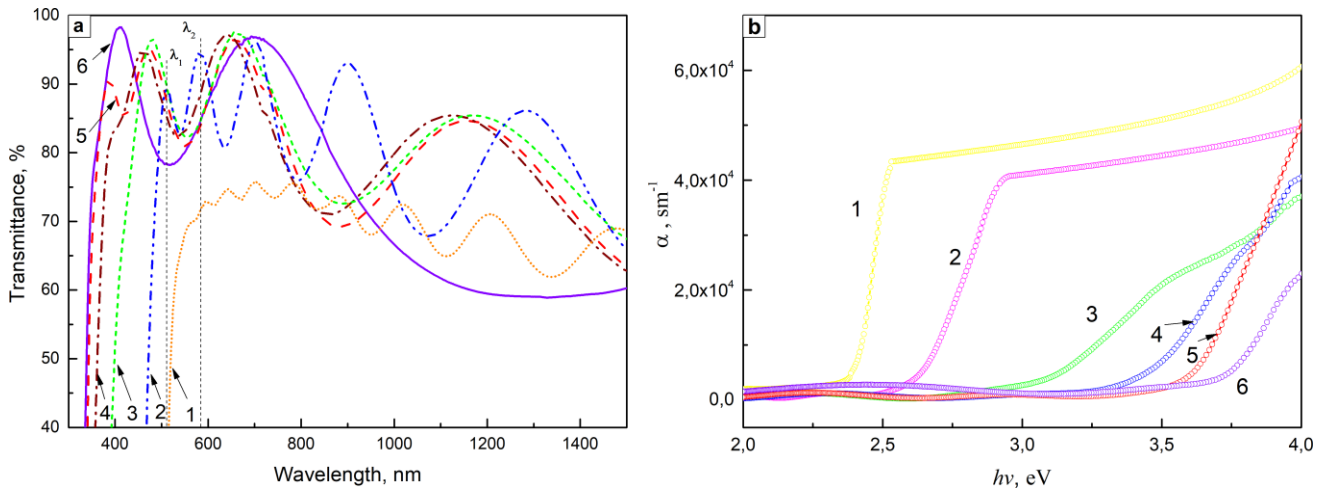


Рисунок 4.22 - Спектри пропускання (а) та поглинання (б) плівок $Zn_xCd_{1-x}S$ з масовою концентрацією цинку x в вихідній шихті: 0 (1); 0,20 (2); 0,40 (3); 0,60 (4); 0,80 (5); 1 (6)

За спектрами пропускання з використанням співвідношення (3) нами було розраховано та побудовано залежності спектрального розподілу коефіцієнта поглинання плівок з різними значеннями x (рис. 4.22 б). Як видно з рисунка, при $\lambda = \text{const}$ спостерігається тенденція до зменшення значень коефіцієнта поглинання матеріалу при збільшенні значення x . Максимальне поглинання світла спостерігалось в чистих плівках CdS, мінімальне – в ZnS. Коефіцієнт поглинання плівок в області енергій випромінювання, більших ширини забороненої матеріалу, звичайно становив $\alpha = (2 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4) \text{ м}^{-1}$.

Для визначення ширини забороненої зони матеріалу E_g з використанням залежностей наведених на рис. 4.23 а нами було побудовано криві $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. Екстраполяція їх лінійних ділянок до осі енергії дала можливість визначити E_g матеріалу. Результати визначення оптичної ширини забороненої плівок чистих CdS, ZnS та їх твердих розчинів наведені на рис. рис. 4.16 а. В результаті їх аналізу встановлено, що ширина забороненої зони

матеріалу досліджуваних плівок відповідала значенням які змінювалися від $E_g = 2,47$ eV у CdS (при $x = 0$) до $E_g = 3,74$ eV у ZnS (при $x = 1$).

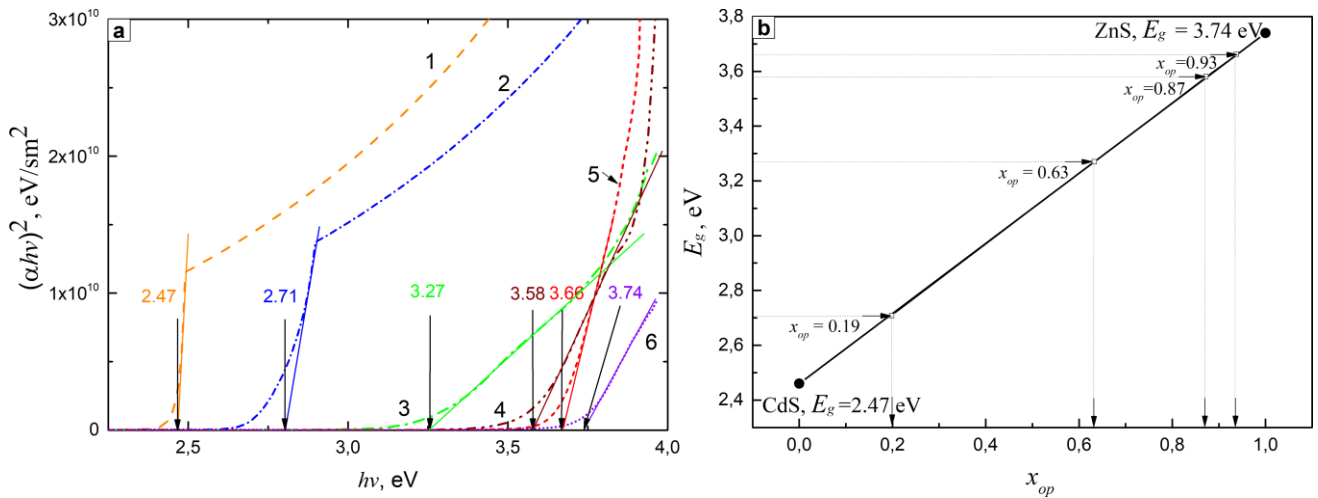


Рисунок 4.23 - Залежності $(\alpha hv)^2 - hv$ (а) та визначення вмісту цинку x_{op} за оптичною шириною забороненої зони (б) для плівок $Zn_xCd_{1-x}S$ з різною масовою концентрацією цинку x в вихідній шихті: 0 (1); 0,20 (2); 0,40 (3); 0,60 (4); 0,80 (5); 1 (6)

Отримані значення E_g добре корелюють з літературними даними [59,180]. Так в праці [59] для плівок, нанесених спреї-піролізом, ширина забороненої зони варіюється від $E_g = 2,44$ eV у CdS до 3,75 eV для ZnS. У дослідженні [180], де плівки отримувались методом спікання, для різних за складом шарів твердого розчину ($x = 0 - 1$) автори спостерігали зміну ширини забороненої зони матеріалу від 2,44 до 3,50 eV. При цьому у всіх випадках спостерігалось закономірне зростання значення цього значення зі збільшенням x .

У подальшому з використання закону Вегарда [181,182] (рис. 4.23 б) за визначеними значеннями E_g нами був знайдений вміст цинку в зразках x_{op} (табл. 4.6). З'ясувалося що хімічний склад тонких шарів суттєво відрізнявся від очікуваного на основі змішування порошків CdS та ZnS у вихідній шихті. Було встановлено, що плівки містили підвищений відносно очікуваного x вміст цинку. Для більш точного визначення концентрації цинку в зразках

нами був проведений аналіз елементного складу зразків з використанням методу EDAX.

Таблиця 4.6 - Результати досліджень плівок $Zn_xCd_{1-x}S$

x	E_g	x_{on}	x_{EDAX}	Zn	Cd	S	$C_{(Zn+Cd)}/C_S$
(очікувана мас. концент. Zn в шихті)	(eV)	(визначена за знач. E_g)	(метод EDAX)	ат. %	ат. %	ат. %	
0	2,47	0	0	-	49,93	50,06	1,00
0,20	2,71	0,19	0,36	17,30	33,51	49,19	1,03
0,40	3,27	0,63	0,74	35,69	13,37	50,94	0,96
0,60	3,58	0,87	0,88	41,01	6,02	52,97	0,89
0,80	3,66	0,93	0,95	44,78	2,53	52,69	0,90
1,00	3,74	1,00	1,00	46,95	-	53,05	0,89

Результати визначення хімічного складу плівок різними методами та їх стехіометрії ($C_{(Zn+Cd)}/C_S$) підсумовані в таблиці 4.6. Як видно з таблиці, значення вмісту цинку знайдені методом EDAX в цілому непогано корелюють зі значеннями x_{on} , що були отримані з оптичних досліджень.

Однак, вони досить суттєво відрізняються дані отримані різними методами для зразків з очікуваною масовою концентрацією цинку $x = 0,20$ та $x = 0,40$. Це може бути пояснено використанням для визначення складу плівок за значеннями ширини забороненої зони матеріалів лінійного варіанту закону Вегарда замість реальної більш складної нелінійної залежності $E_g - x_{on}$ та вибором різних областей зразків для вимірювання їх оптичних властивостей та хімічного складу. На рис. 4.24 а наведена залежність ступеня стехіометрії плівок від їх складу визначеного методом EDAX. Як видно з рисунку, плівки з x_{EDAX} , що лежить в інтервалі 0-0,50, є практично

стехіометричними, в той час як зразки з більшою концентрацією цинку містять надлишок сірки.

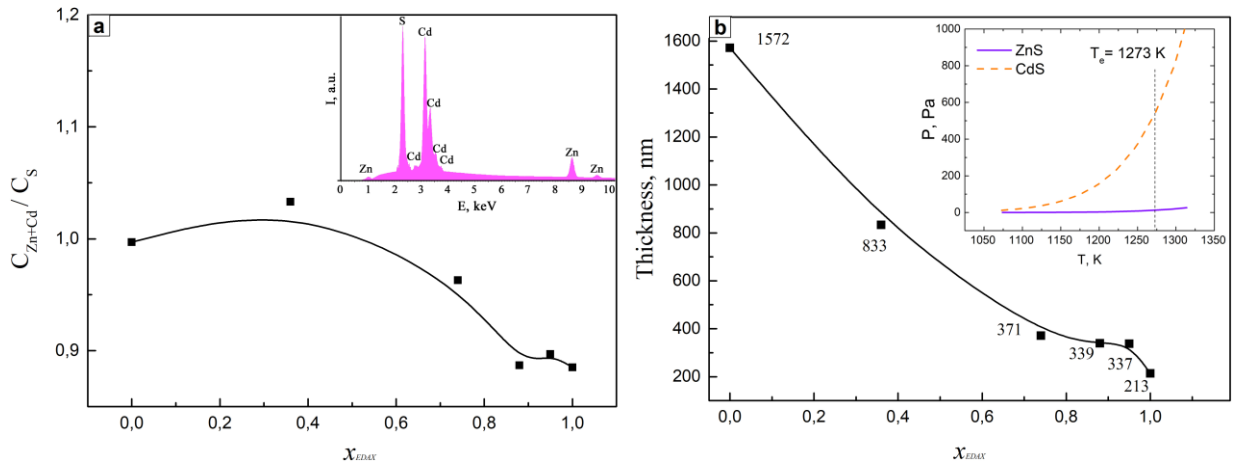


Рисунок 4.24 - Залежність ступеня стехіометрії плівок $Zn_xCd_{1-x}S$ – $C_{(Zn+Cd)}/C_S$ (a) та їх товщини від вмісту цинку, визначеного за даними EDAX x_{EDAX} (b).

На вставках наведено типовий характеристичний спектр (a) та залежність тиску насиченої пари ZnS та CdS від температури (b)

Як вказувалося раніше, положення максимумів спектрів пропускання світла було використане нами для визначення товщини зразків. Результати відповідних розрахунку наведені на рис. 4.24 (b). При побудові графіку також використані значення x_{EDAX} , знайдені з досліджень хімічного складу плівок методом EDAX, як найбільш точні.

Було встановлено, що товщина нанесених плівок зменшувалася при збільшенні в них вмісту цинку x_{EDAX} від 1,57 мікрон до 213 нм (рис. 4.24 b). Це може бути пояснено особливостями випаровування шихти, що містила суміш CdS і ZnS, у вакуумі. В зв'язку з тим, що тиск пари ZnS значно менший тиску пари CdS (вставка на рис. 4.24 b), при збільшенні x зменшувалась густина потоку падаючої речовини на підкладку і, відповідно, товщина нанесених плівок.

4.4 Структурні та оптичні властивості плівок ZnO, легованих оловом

4.4.1 Структурні дослідження плівок ZnO:Sn

Морфологія поверхні, структурні, оптичні властивості та стехіометрія плівок оксиду цинка легованого оловом визначаються фізико-технологічними режимами їх нанесення. Найбільш важливими з цих параметрів є: швидкість розпилення прекурсору, тривалість осадження та температура підкладки. Нами вивчався вплив останньої величини на властивості тонких шарів.

У результаті дослідження морфології поверхні та перерізу плівок (рис. 4.25, а-е) було встановлено, що шари мають полікристалічну структуру з розміром зерна що не перевищував 300-400 нм, а їх ріст відбувається пошарово. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів в зразках збільшується. На поверхні плівок спостерігаються фігури росту, які у ряді випадків мають шестикутну форму (рис. 4.25, а-с). Товщина плівок ZTO змінюється в інтервалі $d = 177-1603$ нм (рис. 4.25, е-ф). Як видно з рисунків g-h морфологія поверхні плівок і їх шорсткість теж визначаються температурою підкладки.

Типові характеристичні спектри від досліджених плівок та підкладки на якій вони отримувалися наведені на рис 4.26. Як видно з рисунку, на спектрах наряду з лініями, які належать матеріалу плівок, спостерігаються піки від елементів, що присутні у підкладці.

Одержані спектри у подальшому були використані нами для визначення атомних концентрацій компонентів у плівках та їх відношення. Вимірювання проводилися у 3 точках зразка, а потім їх результати усереднювалися. Сканування поверхні плівок показало, що вони є однорідними за складом по всій площі.

Для оцінювання складу плівок використовувалося відношення атомних концентрацій елементів C_{Zn}/C_{Sn} , C_{Zn}/C_O та C_{Zn+Sn}/C_O , які наведені в таблиці 4.6. Як видно з таблиці, відношення концентрації цинку до концентрації олова у

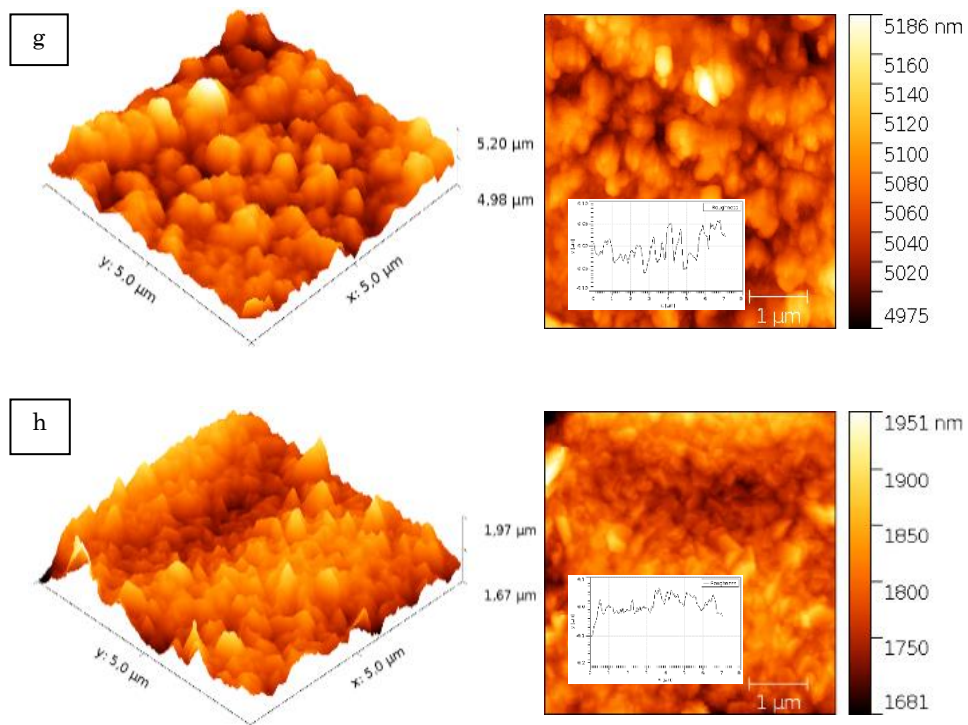
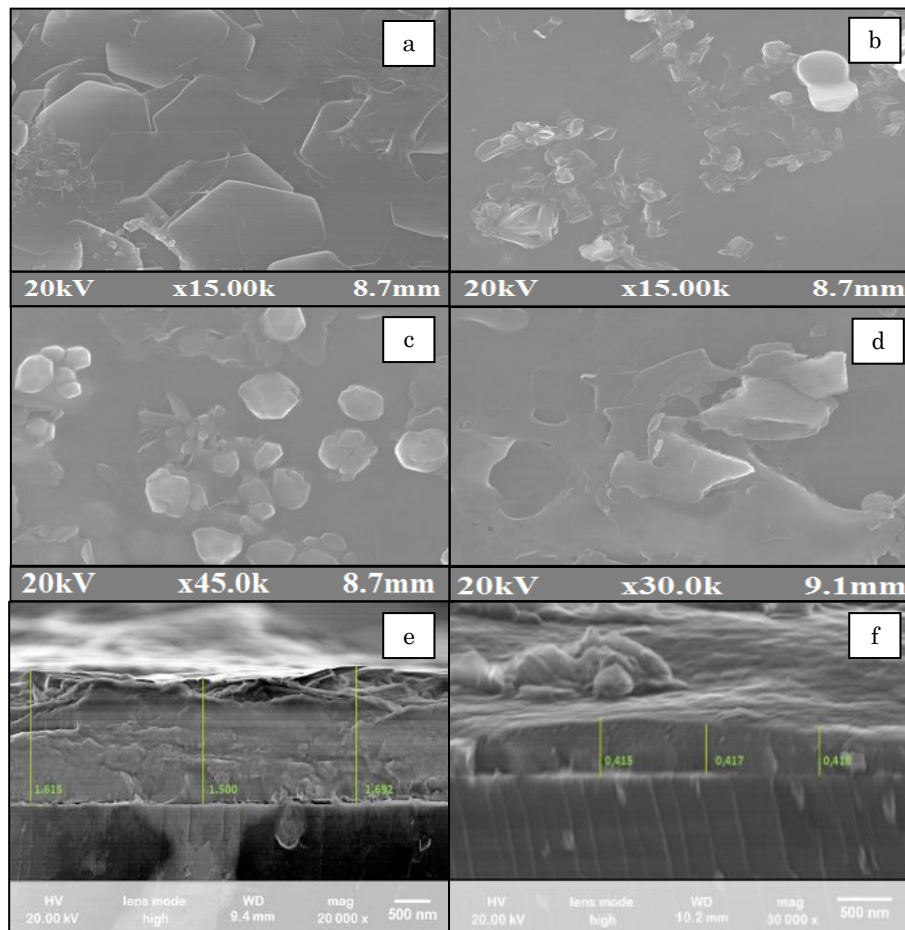


Рисунок 4.25 – Електронно мікроскопічні знімки поверхні (a-d), фрактограми (e-f) та атомно-силові зображення (g, h) плівок ZTO, одержаних при T_s , К: 523 (a), (e), (g); 573 (b), (f); 623 (c), (h); 673 (d)

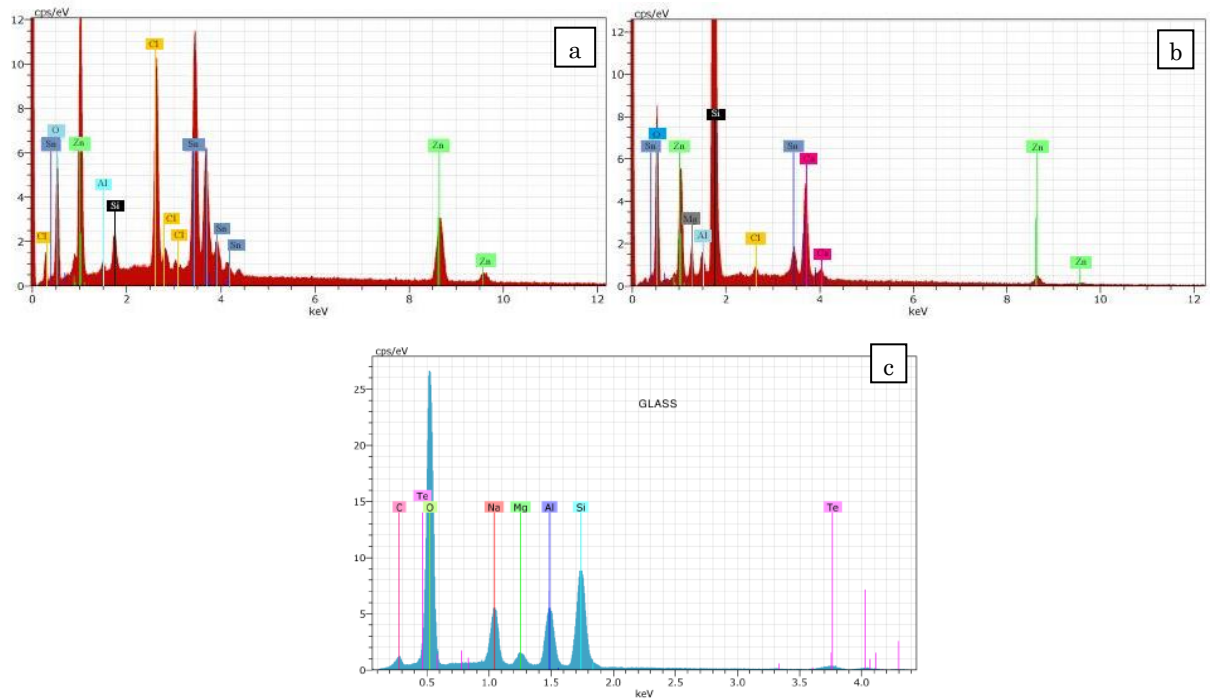


Рисунок 4.26 — Типові EDAX спектри від плівок, одержаних при T_s , К:
523 (а), 623 (б) та підкладки зі скла (с)

шарах, одержаних при температурі 573-623 К ($C_{Zn}/C_{Sn}= 1,93-1,98$), близьке до теоретичного (2). Одночасно відношення концентрації кисню до концентрації металів C_O/C_{Zn+Sn} суттєво перевищує теоретичне значення.

Таблиця 4.7 – Елементний склад плівок ZTO, одержаних при різних температурах підкладки

T, K	Відношення атомних концентрацій			
	C_{Zn}/C_{Sn}	C_O/C_{Zn}	C_O/C_{Sn}	C_O/C_{Zn+Sn}
Довідникове	2	2	4	1,33
523	2,57	6,66	16,66	4,76
573	1,98	33,33	100	25
623	1,93	33,33	50	20
673	0,99	100	100	50
723	1,28	50	100	20

Це може бути обумовлено двома причинами: або плівки дійсно перенасичені киснем або враховується кисень який знаходиться у підкладці, оскільки досліджені зразки були досить тонкими. Нажаль, визначити приналежність кисню нам не вдалося.

На рис. 4.27 представлені дифрактограми від плівок ZTO, нанесених на

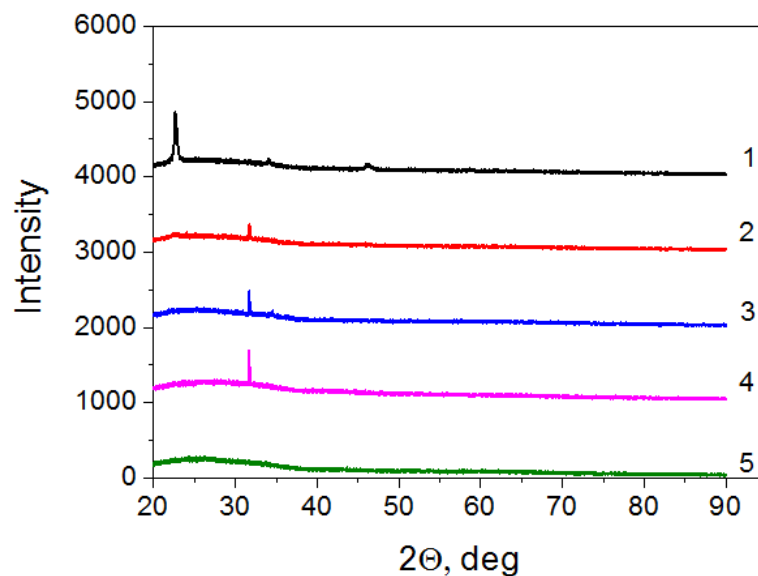


Рисунок 4.27 - Дифрактограми від зразків, одержаних при T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

підкладки при різних температурах осадження. Як видно з рисунку, на дифрактограмах від плівок домінує лінія на кутах $(28,05-28,50)^\circ$. Також присутні менш інтенсивні лінії на кутах $(47,15-47,50)^\circ$ та $(55,55-56,45)^\circ$. Характер піків на дифрактограмах свідчить, що плівки станат цинку мають полікристалічну структуру. Нажаль, аналіз рентгенограм був проведений частково. Це пов'язано з відсутністю необхідної кількості дифракційних ліній для такого аналізу на дифрактограмах.

4.4.2 Оптичні властивості плівок ZnO:Sn

Легування плівок ZnO атомами олова при малих концентраціях домішки приводить до утворення твердих розчинів заміщення, при більш високих концентраціях виникають сполуки $ZnSnO_3$, Zn_2SnO_4 (ZTO) . Трикомпонентні оксидні сполуки ($A^{II}BO^{IV}$) мають *n*-тип провідності, хорошу провідність, обумовлену високою концентрацією вільних носіїв заряду, та гарні оптичні властивості. Це обумовлює широке коло їх застосувань для створення газових детекторів, детекторів вологості, матеріалів контактів літій-іонних батарей, фотокаталізаторів тощо [183–185]. На відміну від бінарних оксидів металів, ці сполуки є хімічно стабільними [183,184]. Трикомпонентні оксиди не містять рідкісних і екологічно небезпечних металів, елементи, що входять до її складу, широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку невисока. Саме тому вони є перспективним матеріалом прозорі електроніки, оптоелектроніки, сенсорики та геліоенергетики.

Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ плівок ZTO, одержаних при різних температурах підкладки, наведені на рис. 4.28. Як видно з рисунку, досліджені двошарові структури скло – плівка, де шари напівпровідника нанесені при температурах $T_s = (523 - 723)$ К, характеризуються досить малим коефіцієнтом відбиття, який складає 6,7-14,4 % (рис. 4.28, а). Встановлено, що він зростає при зменшенні T_s . Це обумовлено слабо вираженим рельєфом поверхні високотемпературних шарів.

Спектри пропускання тонких шарів ZTO, одержаних при різних температурних режимах, наведені на рис. 4.28, б. Як видно з рисунку, при довжині хвилі випромінювання більшій 390 нм (енергіях, менших E_g матеріалу), відбувається різке зростання коефіцієнту пропускання плівок. У інтервалі довжини хвилі $\lambda = 400-1500$ нм він складає $T = 78-89\%$.

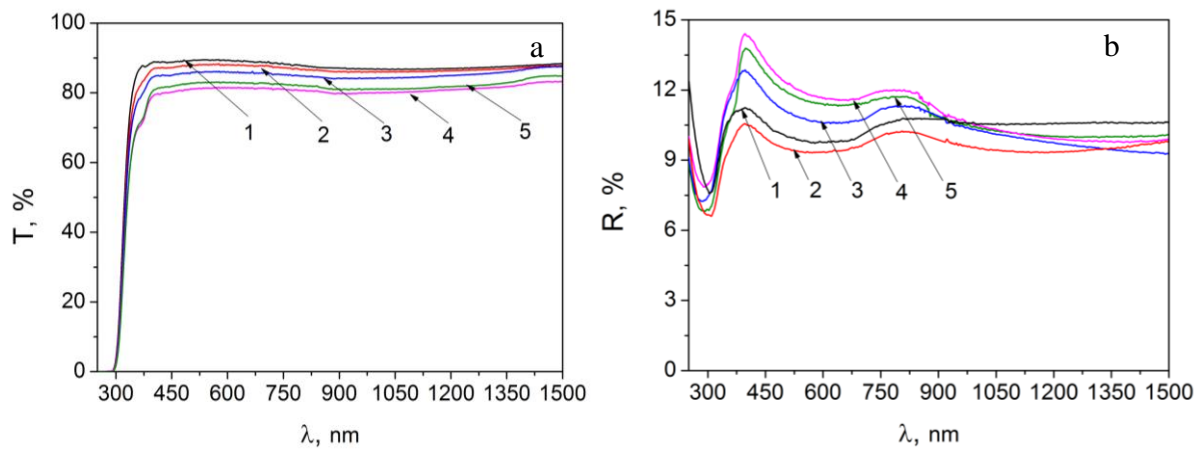


Рисунок 4.28 - Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання (а) та відбивання (b) плівок ZTO, одержаних при різних температурах підкладки, T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

Аналіз залежностей $T(\lambda)$ показує, що при збільшенні температури підкладки коефіцієнт пропускання плівок ZTO зменшується. Мінімальний коефіцієнт пропускання мають шари, отримані при $T_s = 523$ К. Різниця значень коефіцієнтів пропускання плівок, одержаних при різних температурах, обумовлена їх різним фазовим складом, особливостями структури та субструктури. Найбільш високі значення T мають високотемпературні плівки, для яких була характерною знижена концентрація структурних дефектів, таких як дислокації та границі зерен.

Для прямозонних матеріалів, яким є ZTO ($m = 1/2$), було визначено оптичну ширину забороненої зони E_g напівпровідника. Її було знайдено шляхом екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2$ на вісь енергій (рис. 4.29). Крім того були проаналізовані можливість різних переходів, що дозволені або заборонені правилами відбору. Однак лінійні ділянки були виявлені саме на кривих $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ характерних для дозволених прямих переходів. Екстраполяція лінійних ділянок дозволила отримати наступні значення оптичної ширини забороненої зони матеріалу $E_g = (4,05-4,20)$ еВ.

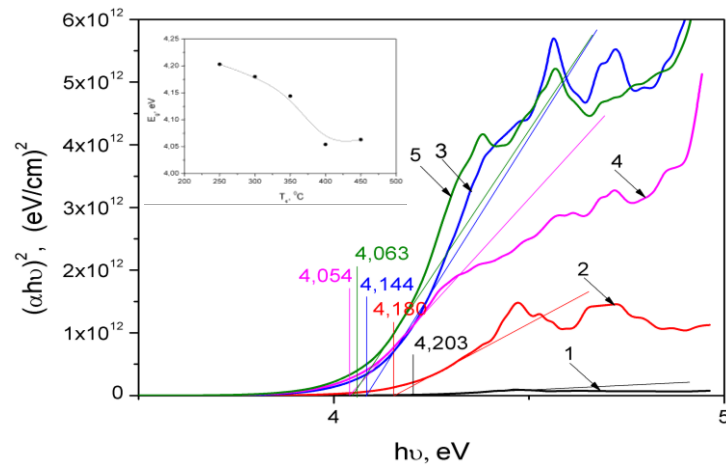


Рисунок 4.29 – Залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для плівок, одержаних при різних температурах підкладки T_s , та залежність оптичної ширини забороненої зони матеріалу від температури підкладки T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

Ці значення є дещо більшими ніж спостерігалися у монокристалічному ZTO ($E_g = 3,6$ eV), ZnO ($E_g = 3,37$ eV) та SnO₂ ($E_g = 3.54$ eV), але добре корелюють зі значеннями отриманими для плівок нанесених методом магнетронного розпилення та відпалених при 1023 К ($E_g = 4.1$ eV). У подальшому нами було побудовано залежність ширини забороненої зони сполуки від температури підкладки. (вставка на рис. 4.22). З даного рисунку видно, що ширина забороненої зони напівпровідника зменшується при підвищенні температури осадження шарів. Аналогічна залежність раніше спостерігалася нами у плівках сполук A_2B_6 та була пов'язана з покращенням їх структурних характеристик [186].

З спектральні залежності коефіцієнтів відбивання $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ з використанням виразів (1) отримано значення коефіцієнтів екстинкції k та заломлення середовища n при різних λ , які наведені на рис. 4.30. З рисунку видно, що коефіцієнт екстинкції (рис. 4.30 а) зменшується зі збільшенням довжини хвилі випромінювання, крім цього його значення збільшується зі збільшенням температури нанесення зразків T_s .

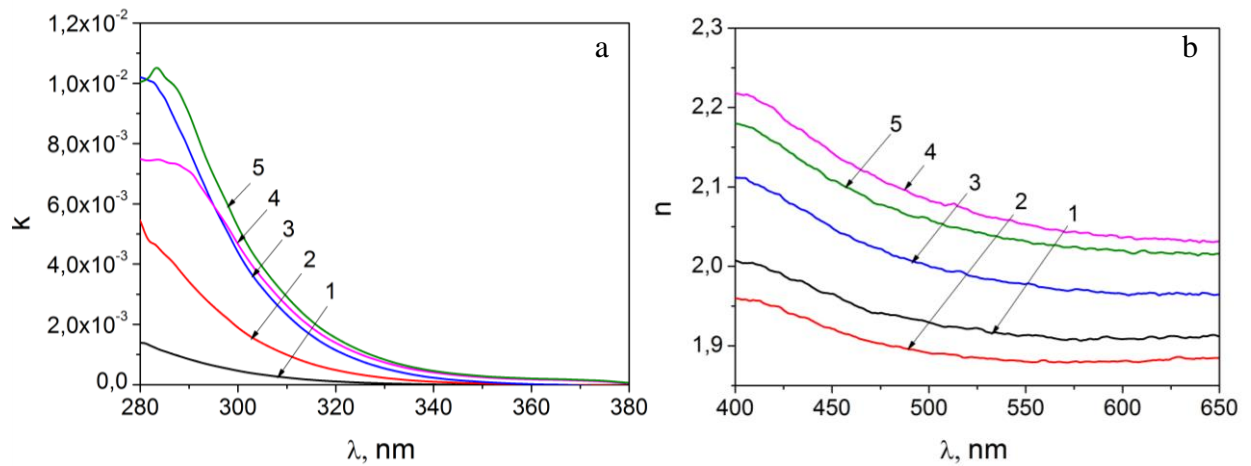


Рисунок 4.30 - Спектральні залежності коефіцієнтів екстинкції k (а) та заломлення n (б) плівок ZTO, одержаних при різних температурах підкладки T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

При довжині хвилі $\lambda > 380$ нм, що відповідає червоній межі фотоэффекту, затухання падаючого світла майже не відбувається ($k \rightarrow 0$).

Залежність коефіцієнту заломлення n середовища від λ носить спадаючий характер в діапазоні довжини хвилі $\lambda = 400$ -650 нм (рис. 4.30 б). Такий інтервал довжин хвиль відповідає області низького поглинання світла. Значення n при $\lambda = 400$ нм змінюється від 2,23 до 1,96, що добре узгоджується з літературними даними [187].

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції, з використанням співвідношень (2.13), нами були знайдені реальна ε_1 та уявна ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок. Спектральні залежності цих параметрів представлені на рис. 4.31. Отримані криві є тотожними за характером до раніше наведених спектрів k та n .

Підкреслимо, що уявна частина діелектричної сталої матеріалу ε_2 є меншою майже на два порядки від її реальної частини ε_1 . При довжині хвилі $\lambda = 400$ нм значення реальної частини оптичної діелектричної сталої сполуки для різних зразків лежать в інтервалі $\varepsilon_1 = 4,8$ -3,8, уявної в інтервалі $\varepsilon_2 = 0,019$ -0,051 ($\lambda = 290$ нм).

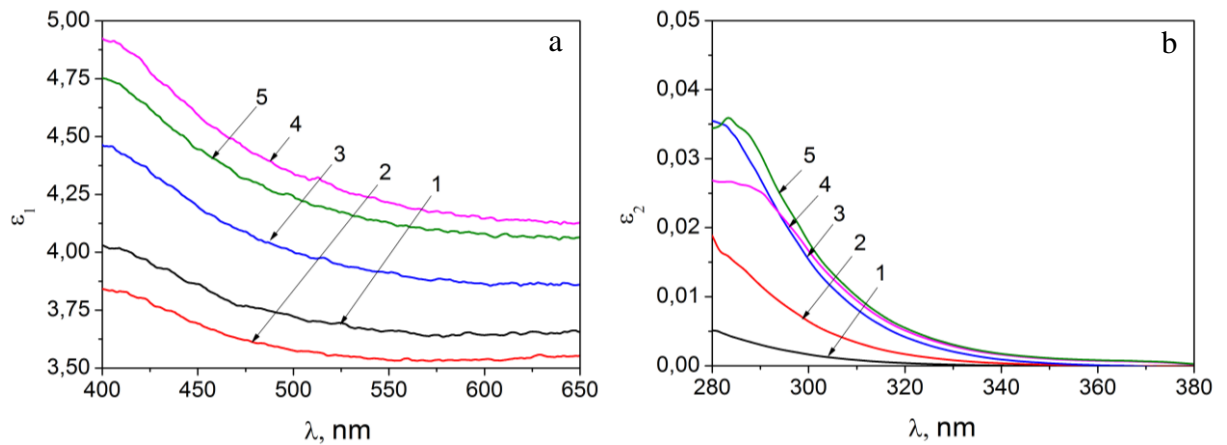


Рисунок 4.31 - Спектральні залежності реальної ϵ_1 (a) та уявної ϵ_2 (b) частини оптичної діелектричної сталої плівок, одержаних при різних температурах підкладки, T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

Завдяки знайденим значенням ϵ_1 та ϵ_2 було побудовано спектральні залежності фактору розсіювання матеріалу (рис. 4.32) за співвідношенням (2.14). З рисунку видно, що зі збільшенням частоти (енергії падаючих фотонів) значення $\tan \delta$ також збільшується. Більше того, чим вища температура підкладки, при якій отримані зразки, тим більшим є коефіцієнт розсіювання світла.

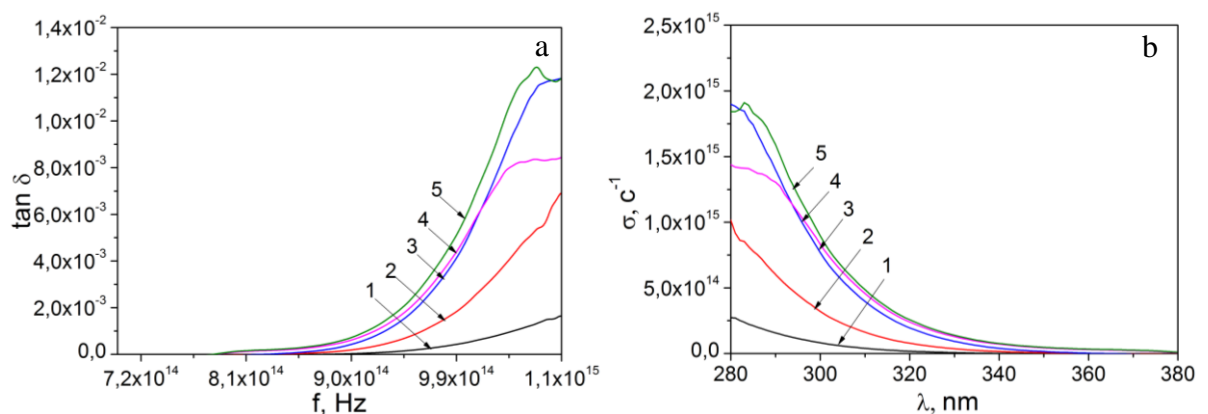


Рисунок 4.32 - Спектральні залежності фактору розсіювання (a) та оптичної провідності (b) плівок ZTO, одержаних при різних температурах підкладки T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

З використанням значень коефіцієнтів поглинання речовини (яке визначалося аналогічно описаному у [98]), були побудовані спектральні

залежності коефіцієнтів оптичної провідності (σ) плівок станату цинку.

Вираз для визначення σ має вигляд [99]:

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi}, \quad (4.4)$$

де σ – оптична провідність тонких плівок;

α – коефіцієнт поглинання матеріалу;

c – швидкість світла у вакуумі.

Відповідні результати наведені на рис. 4.32 б. З цих залежностей видно, що в області низького поглинання значення σ зменшуються зі зростанням λ . Крім цього виявлено, що оптична провідність зразків збільшується зі зростанням T_s , при цьому максимальне значення цієї величини дорівнює $1,9 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Відомо [99], що реальну частину діелектричної проникності можна представити у вигляді:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - B\lambda^2, \quad (4.5)$$

де $B = \frac{e^2 N}{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0 m^*}$; тут e – заряд електрона;

N – концентрація вільних носіїв заряду;

ε_∞ – високочастотна діелектрична стала матеріалу;

ε_0 – електрична стала;

m^* – ефективна маса електрону.

Лінеаризація наведеної залежності у координатах $\varepsilon_1 = n^2$ від λ^2 дозволяє за перетином прямої з віссю ординат знайти значення ε_∞ , а за кутом її нахилу до осі абсцис значення B . Оскільки єдиною невідомою у виразі, що

описує параметр B , є відношення концентрації вільних носіїв заряду N до ефективної маси m^* носіїв заряду у матеріалі, легко знайти цю величину.

На побудованих залежностях ε_1 від λ^2 (рис. 4.33) дійсно виявляються лінійні ділянки в області $2,55 \cdot 10^5 < \lambda^2 < 4,25 \cdot 10^5 \text{ nm}^2$. Кут нахилу, проведеною у цій області прямої до осі абсцис, дозволив визначити відношення N/m^* , а точка перетину з віссю ординат – значення ε_∞ (див. табл. 4.7).

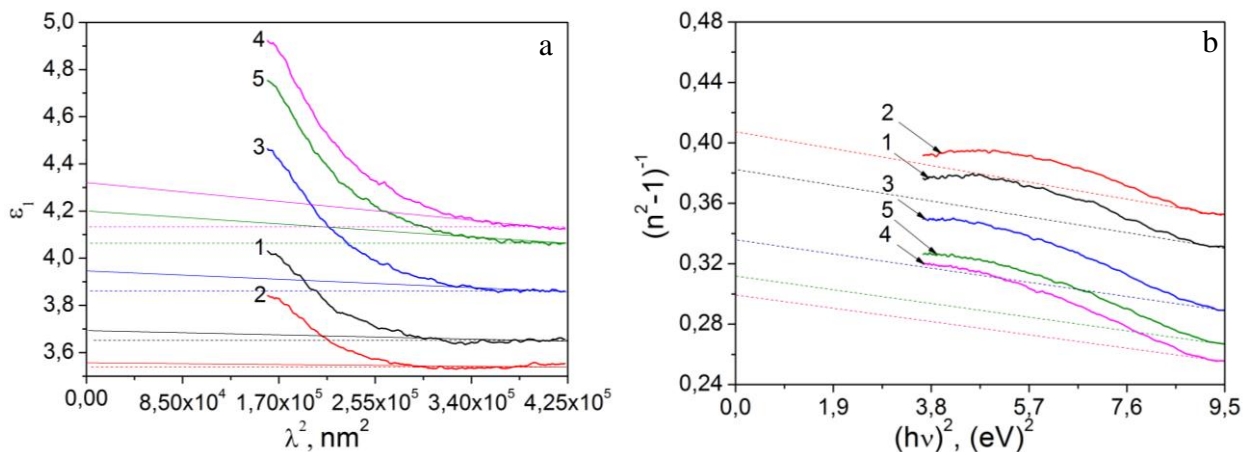


Рисунок 4.33 - Залежність ε_1 від λ^2 (а) та $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ (б) для плівок ZTO, одержаних при різних температурах підкладки, T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

Використовуючи, для опису високочастотних діелектричних характеристик сполуки, математичну модель гармонічних осциляторів [188], можна визначити параметри цих осциляторів. Нижче наведена залежність між коефіцієнтом заломлення середовища і енергією гармонічного осцилятора:

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2}, \quad (4.6)$$

де E_d – дисперсійна енергія, що характеризує середню енергію міжзонних оптичних переходів;

E_0 – ефективна енергія дисперсії осцилятора.

Таблиця 4.8 – Значення E_o та E_d для тонких плівок ZTO

T_s , К	N/m^* , m^{-3}	ε_∞	E_o , eВ	E_d , eВ	E_g , eВ	E_g^{opt} , eВ [98]
523	$2,45 \cdot 10^{37}$	3,65	8,44	975,26	4,22	4,21
573	$9,93 \cdot 10^{36}$	3,54	8,39	846,70	4,19	4,18
623	$6,03 \cdot 10^{37}$	3,86	8,23	1206,73	4,11	4,15
673	$1,27 \cdot 10^{38}$	4,13	8,13	1477,79	4,06	4,05
723	$8,94 \cdot 10^{37}$	4,06	8,12	1353,28	4,05	4,04

Лінеаризація співвідношення (4.6) дозволяє знайти дисперсійні енергії матеріалу E_o та E_d . Для цього було побудовано експериментальні залежності $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ (рис. 4.33). Значення $(E_o E_d)^{-1}$ та кут нахилу E_o/E_d визначалися шляхом екстраполяції лінійних ділянок одержаних кривих.

Енергія осцилятора E_o пов'язана з середнім значенням оптичної ширини забороненої зони матеріалу (E_g), в моделі Wemple-Didomenico [188]. Таким чином, з використанням параметру E_o можна знайти цю величину:

$$E_g = \frac{E_o}{2}, \quad (4.7)$$

У табл. 4.7 зведені розраховані енергетичні параметри, що отримані для досліджених плівок станату цинку. Результати визначення ширини забороненої зони матеріалу двома незалежними методами (із залежностей $(ah\nu)^2 - h\nu$ [98] та за моделлю Wemple-Didomenico) добре корелюють між собою. Встановлено, що дисперсійна енергія осциляторів стрімко зростає зі збільшенням температури підкладки. Протилежним чином веде себе ефективна енергія дисперсії – зменшується зі зростанням T_s .

Розрахунок значень ε_∞ , проведений раніше, дає можливість оцінити час діелектричної релаксації носіїв у матеріалі та побудувати його спектральні залежності [99]:

$$\tau = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{\omega \varepsilon_2}, \quad (4.8)$$

де ω – циклічна частота.

Типові залежності τ від енергії падаючих квантів світла для зразків, одержаних при температурах $T_s = 523$ К та 623 К наведені на рис. 4.34. Видно, що чим вище температура підкладки, тим більше значення τ у зразках. Таким чином, в результаті проведених досліджень плівок ZTO, нанесених методом спреї-піролізу, вперше було визначено ряд оптичних констант матеріалу, які можуть бути використані при розробці цілого ряду приладів оптоелектроніки.

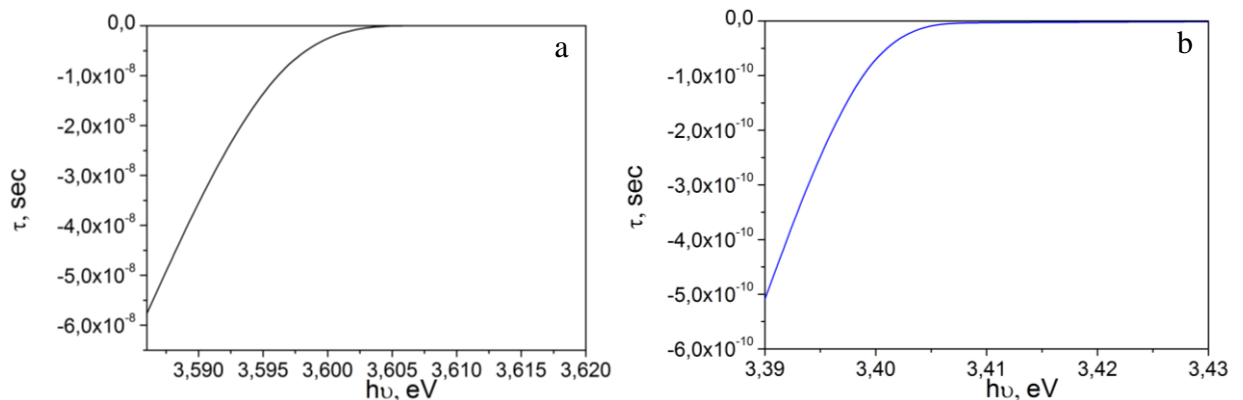


Рисунок 4.34 - Залежність τ від $h\nu$ плівок ZTO, одержаних при температурі підкладки $T_s = 523$ К (а) та 623 К (б)

4.5 Структурні властивості нанокристалічних шарів $Zn_{1-x}Mg_xO$ з різним вмістом Mg

У цьому розділі наведені результати дослідження плівок ZnO нанесених методом спреї-піролізу та легованих Mg. Встановлено, що отримані плівки $Zn_{1-x}Mg_xO$ були нанокристалічними, їх розмір зерна складав 100-300 нм. Дифрактограми від плівок твердого розчину з різним вмістом Mg, осаджених при температурі підкладки $T_s = 660$ К, представлені на рис. 4.35. Як видно з рисунку, на дифрактограмах реєструвалися лінії на кутах $2\theta = 34.40^\circ, 36.22^\circ, 47.50^\circ, 62.90^\circ, 72.60^\circ$ що відповідали відбиванням від площин (002), (101), (102), (103), (004) гексагональної фази ZnO та на кутах $2\theta = 36.90^\circ, 42.92^\circ, 62.30^\circ, 78.63^\circ$ що відповідали відбиванням від площин (111), (200), (220), (222), кубічної фази MgO. Зі збільшенням вмісту Mg, інтенсивність піку (002) на куті $2\theta = 34,4-34.65^\circ$ від гексагональної фази

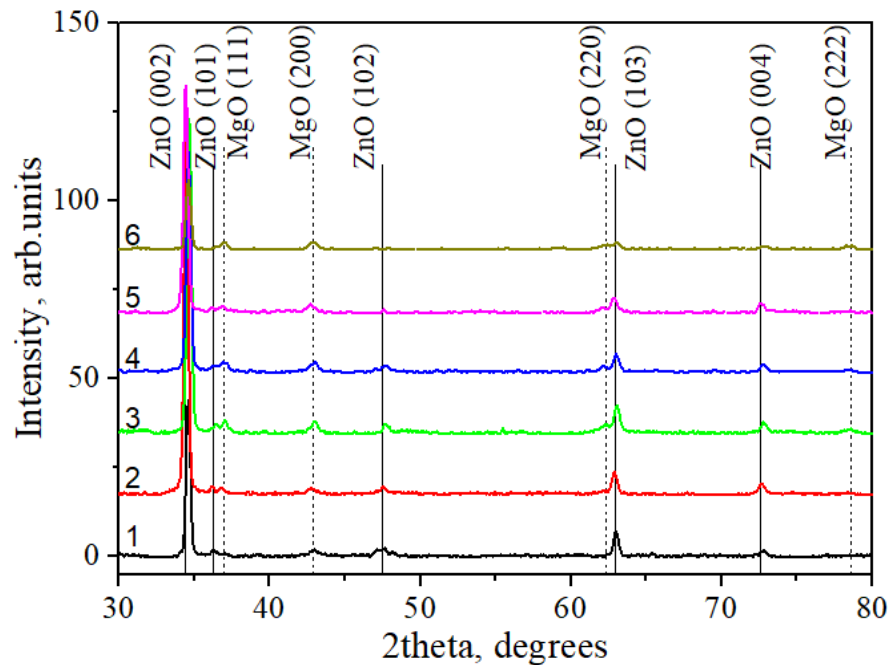


Рисунок 4.35 – Дифрактограми від плівок, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg, x : 0.1 (1), 0.15 (2), 0.20 (3), 0.25 (4), 0.30 (5) та 0.35 (6)

поступово зменшувалась, а на кутах $2\theta = 42.70-43,00^\circ$ та 62.20° від кубічної фази збільшувалася. На дифрактограмі плівки з максимальним рівнем легування спостерігалось чотири максимуми від оксиду магнію на кутах $2\theta = 34.40^\circ, 37.00^\circ, 42.80^\circ, 62.90^\circ, 78.70^\circ$ Таким чином, досліджені зразки були двофазними та містили як оксид цинку так і оксид магнію.

Виявити чи вбудовуються атоми магнію в кристалічну ґратку оксиду цинку можна вимірявши її період, оскільки ця величина є надзвичайно чутливою до введення домішок.

Розраховані значення a і c тонких шарів твердого розчину $Zn_{1-x}Mg_xO$ представлені в табл. 1 та на рисунку 4.36. Пунктирною лінією на рисунку відмічені значення наведені у довіднику для гексагональної фази сполуки ZnO [141].

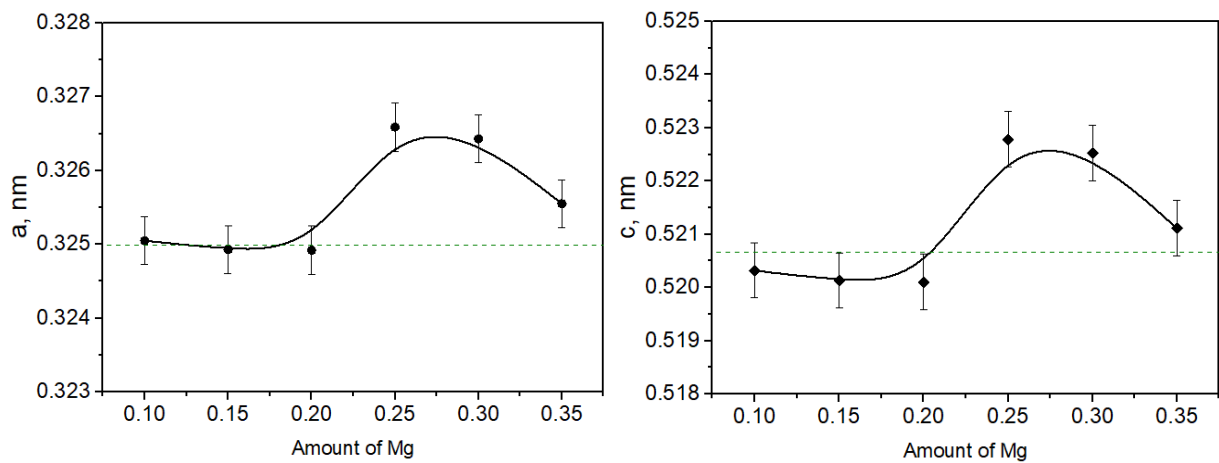


Рисунок 4.36 – Значення сталих ґратки a і c плівок, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg

Як видно з рисунка, значення сталих ґратки a і c матеріалу спочатку дещо зменшуються (при $x = 0,1 - 0,2$) однак потім починають збільшуватися (при $x = 0,25 - 0,35$). Така поведінка цієї залежності може бути пояснена тим що атоми магнію можуть як заміщувати атоми цинку в вузлах кристалічної ґратки так і вбудовуватися в міжвузля. У першому випадку період ґратки

матеріала повинен зменшуватися оскільки $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,074$ нм, $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,083$ нм, а у другому збільшуватися.

Таблиця 4.9 - Результати розрахунків постійних ґраток, об'єму елементарної комірки та густини дислокацій у плівках

Вміст Mg	a , нм	c , нм	c/a	l , нм	$V \cdot 10^{-29}$ м ³	$\rho_L \cdot 10^{-15}$ лін/м ²	$\rho_\varepsilon \cdot 10^{-14}$ лін/м ²	$\rho_{L\varepsilon} \cdot 10^{-15}$ лін/м ²
0,10	0,3251	0,5203	1,6007	0,19777	14,283	2,36	10,30	8,71
0,15	0,3249	0,5201	1,6007	0,19769	14,267	3,28	4,45	6,76
0,20	0,3249	0,5201	1,6007	0,19769	14,266	4,17	0,39	2,25
0,25	0,3266	0,5228	1,6007	0,19870	14,487	3,82	3,48	6,44
0,30	0,3264	0,5225	1,6007	0,19861	14,466	4,01	2,17	5,21
0,35	0,3256	0,5211	1,6007	0,19807	14,349	2,77	12,67	10,47

За результатами вимірювання сталих кристалічної ґратки матеріалу, нами був проведений розрахунок об'єму гексагональної комірки одержаних шарів (таблиця 4.9). Встановлено, що значення об'єму змінюється від $V = 14,27 \cdot 10^{-30}$ м³ до $V = 14,49 \cdot 10^{-30}$ м³ (довідникове значення $V = 14,29 \cdot 10^{-30}$ м³). Одночасно довжина зв'язків між атомами варіювалася від $l = 0,19769$ нм до $l = 0,19870$ нм. Ці значення близькі до довідникових для твердого матеріалу ($l = 0,19778$ нм).

Для визначення розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) у матеріалі найчастіше використовується співвідношення Шеррера [92]. При цьому не розділяється внесок в фізичне уширення рентгенівських ліній від мікродеформацій (ε) та малих розмірів ОКР (L). Це дозволяє зробити використання методу Вільямсона-Холла [92]. Крім цього, для визначення ε та L нами використаний метод потрійної згортки, що є більш точним ніж попередній.

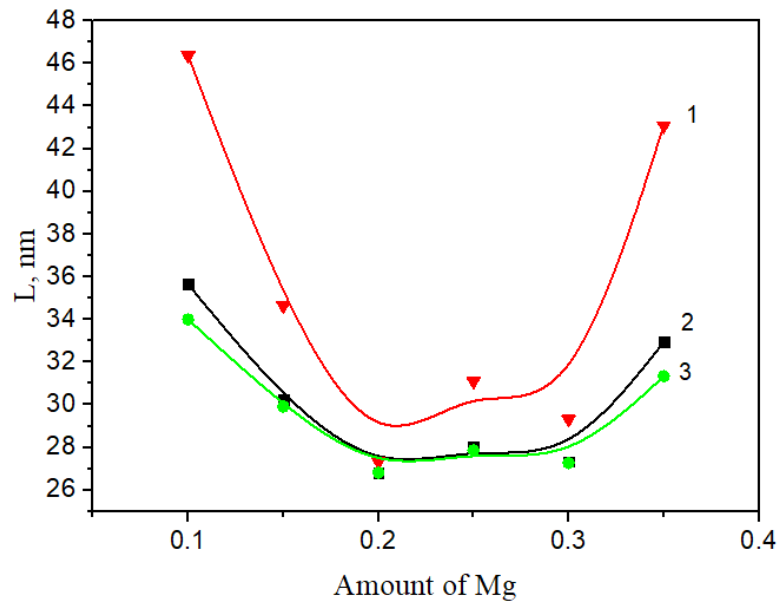


Рисунок 4.37 – Розмір ОКР L плівок, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg. Розрахунки проведені методом потрійної згортки (2), Гаусса (3) та Коші (1)

Розрахунки параметрів субструктури тонких шарів проводилися нами в напрямі $[002]$ в кристалічній ґратці гексагональної фази (за відбиванням від площини (002) та (004) ZnO). Результати розрахунку розмірів ОКР у шарах наведені на рис. 4.37. Як видно з рисунку, L залежить від вмісту магнію в зразках складним чином, при зростанні x він спочатку зменшується, а потім ($x > 0,3$) починає збільшуватися.

Залежність рівня мікрODEформацій ϵ в плівках від x наведено на рис. 4.38. Її вигляд нагадує залежність L - x . З рисунків 4.37-4.38 добре видно, що значення параметрів субструктури плівок, одержані за допомогою різних апроксимацій, добре корелюють між собою, що повинно відбуватися згідно теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність одержаних результатів. Однак, найбільш точними з них є значення отримані методом потрійної згортки.

Відомо, що дислокації є ефективними рекомбінаційними центрами, які обмежують час життя носіїв заряду в напівпровідникових матеріалах. Тому

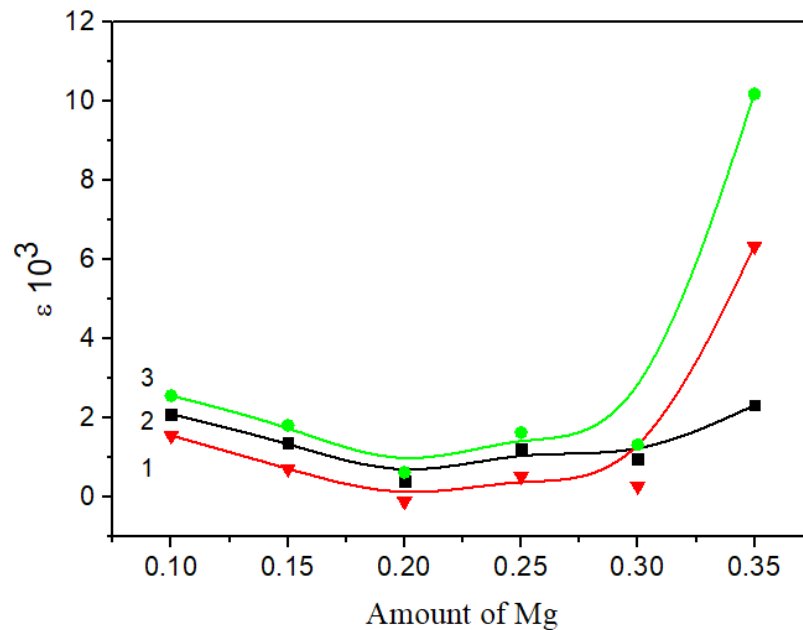


Рисунок 4.38 – Рівень мікродоформацій ϵ в плівках, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg. Розрахунки проведені методом потрійної згортки (2), Гаусса (3) та Коші (1)

за відомими значеннями параметрів субструктури нами була проведена оцінка середньої густини дислокацій в одержаних зразках (табл. 4.8). Для цього використані данні отримані методом потрійної згортки. Відповідні вирази для розрахунків наведені у [92].

Залежності середньої густини дислокацій на межах ОКР, в їх середині та повної у плівках, одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg наведені на рис. 4.39. Як видно з рисунку, густина дислокацій на межі ОКР при збільшенні вмісту Mg спочатку зменшується, а потім починає збільшуватися. Концентрація дислокацій у об'ємі ОКР при цьому дещо збільшується. В результаті повна концентрація дислокацій у шарах лежить в діапазоні від $\rho_{L\epsilon} = 2,25 - 10,47 \cdot 10^{-15}$ лін/м²). Наші розрахунки свідчать, що дислокації в основному зосереджені на межах ОКР, в той час як об'єм кристалітів тонких шарів практично вільний від дислокацій.

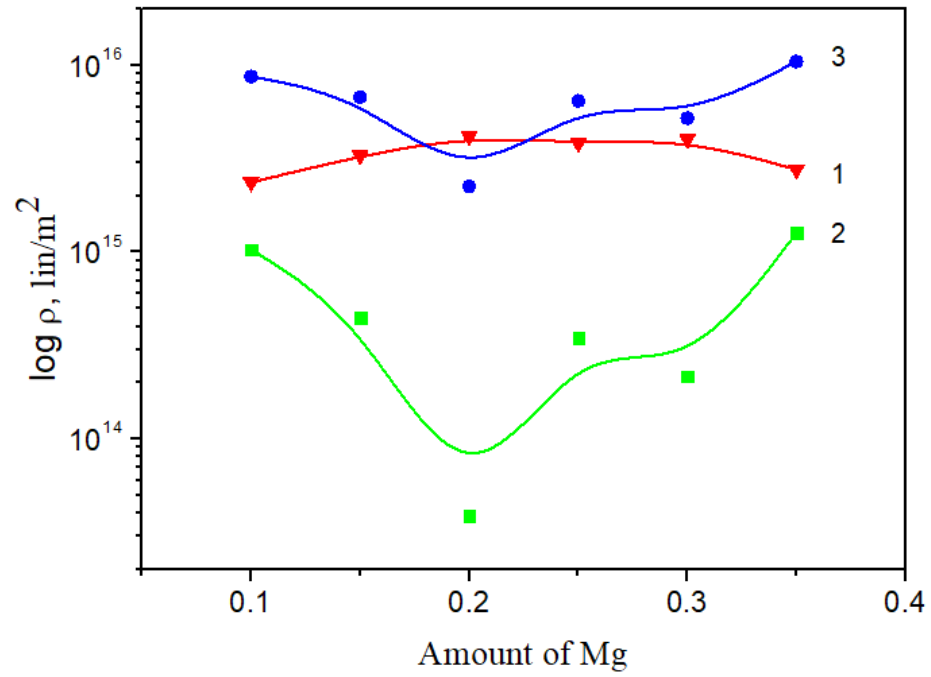


Рисунок 4.39 - Залежності середньої густини дислокацій на межах ОКР (2), в їх середині (1) та повної (3) у шарах одержаних з прекурсору з різним вмістом Mg

5. ОПТИМІЗАЦІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ШАРІВ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ ГЕТЕРОПЕРЕХОДІВ $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ ТА $n\text{-ZnMgO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$

5.1 Особливості ФЕП на основі гетеропереходів $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ та $n\text{-ZnMgO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$

Сонячна енергетика один з найбільш перспективних напрямів відновлювальної енергетики. Вона дозволяє генерувати електрику з безкоштовного, невичерпного джерела енергії, а саме сонячного світла. Сьогодні, сонячні панелі на основі кремнію домінують в геліоенергетиці. Але необхідність зниження вартості отримання сонячної енергії потребує пошуку нових дешевих та нетоксичних матеріалів для енергоефективних застосувань.

Оксиди міді такі як CuO та Cu_2O є перспективними матеріалами фотовольтаїки. Це два напівпровідники р-типу провідності з шириною забороненої зони що лежить у ближній інфрачервоній та видимій областях спектру ~ 1.3 eV (CuO) та ~ 2.3 eV (Cu_2O) [189]. Ці оксиди привертають до себе увагу завдяки таким властивостям як: високе оптичне поглинання, заборонена зона що добре корелює з сонячним спектром, наявність компонентів сполуки в достатній кількості в природі, дешевизна та нетоксичність матеріалу, простота його отримання [189,190]. Теоретичні дослідження показали, що на основі поглинаючих шарів з оксидів міді можуть бути створені СЕ з ефективністю перетворення сонячної енергії 28% (CuO) та 15% (Cu_2O) в умовах освітлення AM1.5 [189,190].

Сучасні тонкоплівкові СЕ звичайно створюють на основі ГП [117]. Як струмопровідний та віконний шар таких приладів, як правило, застосовується прозорий струмопровідний шар ІТО, хоча останнім часом все більшої популярності набувають СЕ з шаром оксиду цинку легованого алюмінієм [191,192]. При цьому у ряді досліджень було встановлено [193,194], що ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}$ незважаючи на те, що контактуючі матеріали відносяться до

різних кристалографічних сингоній, мають хороші випрямні властивості. Це пов'язано з добрим узгодженням параметрів кристалічної ґратки матеріалів для граней, що утворюються векторами b і c [193]. Нажаль, ККД СЕ на основі ГП $n\text{-ZnO} / p\text{-CuO}$ у наш час не перевищує 2.88 % [195].

Незважаючи на те, що ширина забороненої зони Cu_2O суттєво більша оптимуму Шоклі-Квайзера ($E_g = 1,5$ еВ) [196], тонкоплівкові ГП СЕ на основі цього матеріалу (наприклад, $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}_2$) привертають підвищену увагу дослідників внаслідок можливості створення приладів прозорих у видимій області, що можуть накладатися на віконне скло майже не погіршуючи його пропускарну здатність [196]. Однак ефективність таких СЕ на наш час не перевищує 4%. Збільшення ефективності реальних приладів можливе шляхом мінімізації втрат енергії в результаті оптимізації їх конструкції та покращення властивостей шарів.

Один із шляхів покращення характеристик фотоперетворювачів на основі ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-CuO}(p\text{-Cu}_2\text{O})$ - введення у ZnO изовалентної домішки Mg , що дозволяє контрольовано змінювати період ґратки, ширину забороненої зони та роботу виходу електронів з матеріалу, оптимізуючи характеристики ГП. Це і обумовило мету дослідження - розрахунок оптичних втрат у СЕ на основі ГП $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ та $n\text{-ZnMgO}/p\text{-Cu}_2\text{O}$ з прозорими фронтальними електродами ZnO і ITO та дослідження їх впливу на ефективність приладів.

5.2 Втрати світла на відбиття в шарах СЕ

Тонкоплівкові СЕ складається з декількох шарів: віконного, буферного, поглинального, а також фронтального та тильного контактів. На рис. 5.1. схематично зображено конструкцію ФЕП зі структурою скло/ $n\text{-ITO}(\text{ZnO})/n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}(\text{Cu}_2\text{O})/$ тильний контакт.

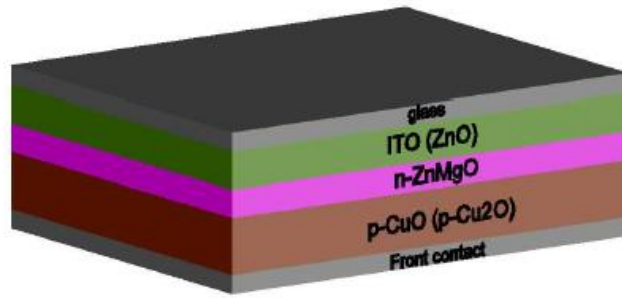


Рисунок 5.1 – Схематична структура СЕ на основі
ГП n -ZnMgO / p -CuO

Для моделювання відбиття світла від шарів ФЕП було обрано типові значення товщини шару ZnMgO, що змінювалися від $d = 30$ до 400 нм. Товщина струмознімального шару ZnO(ІТО) при цьому складала $d = 100$ та 200 нм. Такі значення є характерними для реальних СЕ [197].

Перш ніж потрапити до поглинаючого шару приладу, де відбувається генерація пар електрон-дірка, потік сонячного світла проходить через багатошарову структуру тонкоплівкового СЕ. Там відбувається відбиття світла від границь різних матеріалів (повітря-скло, скло-ІТО(ZnO), ІТО(ZnO)-ZnMgO та ZnMgO-CuO(Cu₂O)) та поглинання світла в віконному та буферному шарах ФЕП, а також склі. Ці втрати призводять до зниження ККД приладу.

Для розрахунку відбиття світла від границь двох контактуючих матеріалів нами використовувалась формула Френеля [198]:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (5.1)$$

де n_1 та n_2 – показники заломлення світла в контактуючих матеріалах.

Для електропровідних матеріалів коефіцієнт відбиття визначався за допомогою співвідношення [198]:

$$R = \frac{|n_1^* - n_2^*|}{|n_1^* + n_2^*|} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}, \quad (5.2)$$

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

k_1, k_2 – коефіцієнти ослаблення (екстинкції) матеріалів.

На рис. 5.2 представлені спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для кожного шару, багатошарової структури, що використовувались для розрахунків оптичних втрат світла. Оскільки, у ФЕП використовується спеціальне скло, з дуже малим значенням коефіцієнта поглинання, то значення коефіцієнту ослаблення для скла було прийнято рівним нулю $k = 0$. Формула Зелмеєра використовувалась для визначення показника заломлення скла [199]:

$$n^2 = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}, \quad (5.3)$$

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 шарів СЕ: ІТО, ZnO, MgO, CuO та Cu₂O [200]. Для буферного шару ZnMgO значення коефіцієнтів були розраховані за значеннями для оксиду цинку та магнію застосовуючи закон Веґарда для твердих розчинів. При моделюванні для повітря використовувались значення $n_1=1$ та $k_1=0$.

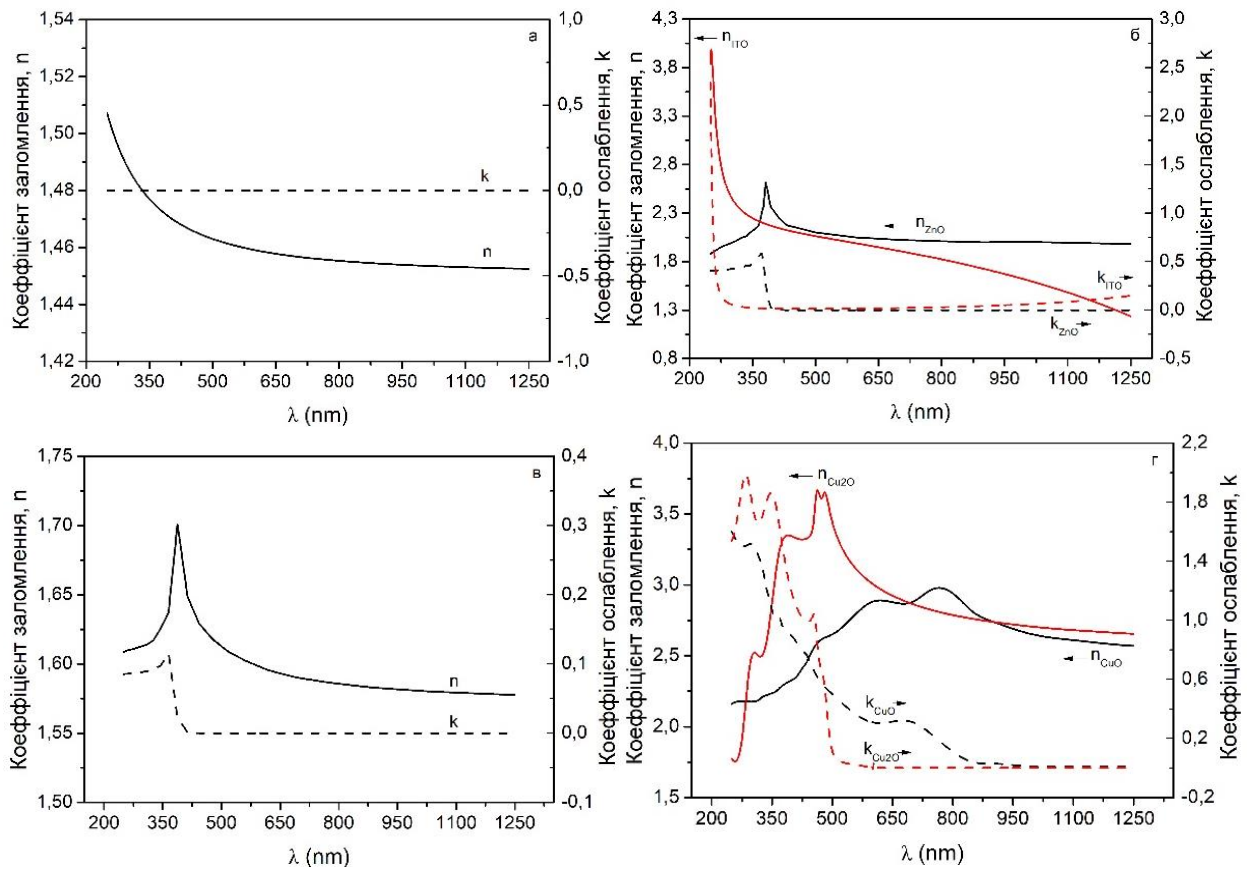


Рисунок 5.2 – Спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для скла (а), ІТО / ZnO (б), ZnMgO (в), CuO / Cu₂O (г)

Розраховані спектральні залежності коефіцієнту відбиття від шарів SE при їх прямому контакті з повітрям представлені на рис. 5.3 а. Як видно з рисунку він є найменшим на границі повітря-скло, найбільший коефіцієнт відбиття спостерігається на границі повітря – Cu₂O та повітря – CuO.

На рис. 5.3 (б, в, г) наведені розраховані спектральні залежності коефіцієнту відбиття від меж двох матеріалів, що знаходяться один за одним в структурі SE. Як і очікувалось, через низькі коефіцієнти заломлення світла, найменші значення приймають коефіцієнти відбиття від меж ZnMgO-ZnO та ZnMgO-ІТО (рис. 5.3 в). Як видно з рис. 5.3 г найбільше значення відповідають границі ZnMgO – Cu₂O. Встановлено, що коефіцієнт відбивання від межі скло/ZnO є меншим ніж скло/ІТО лише в УФ області спектру

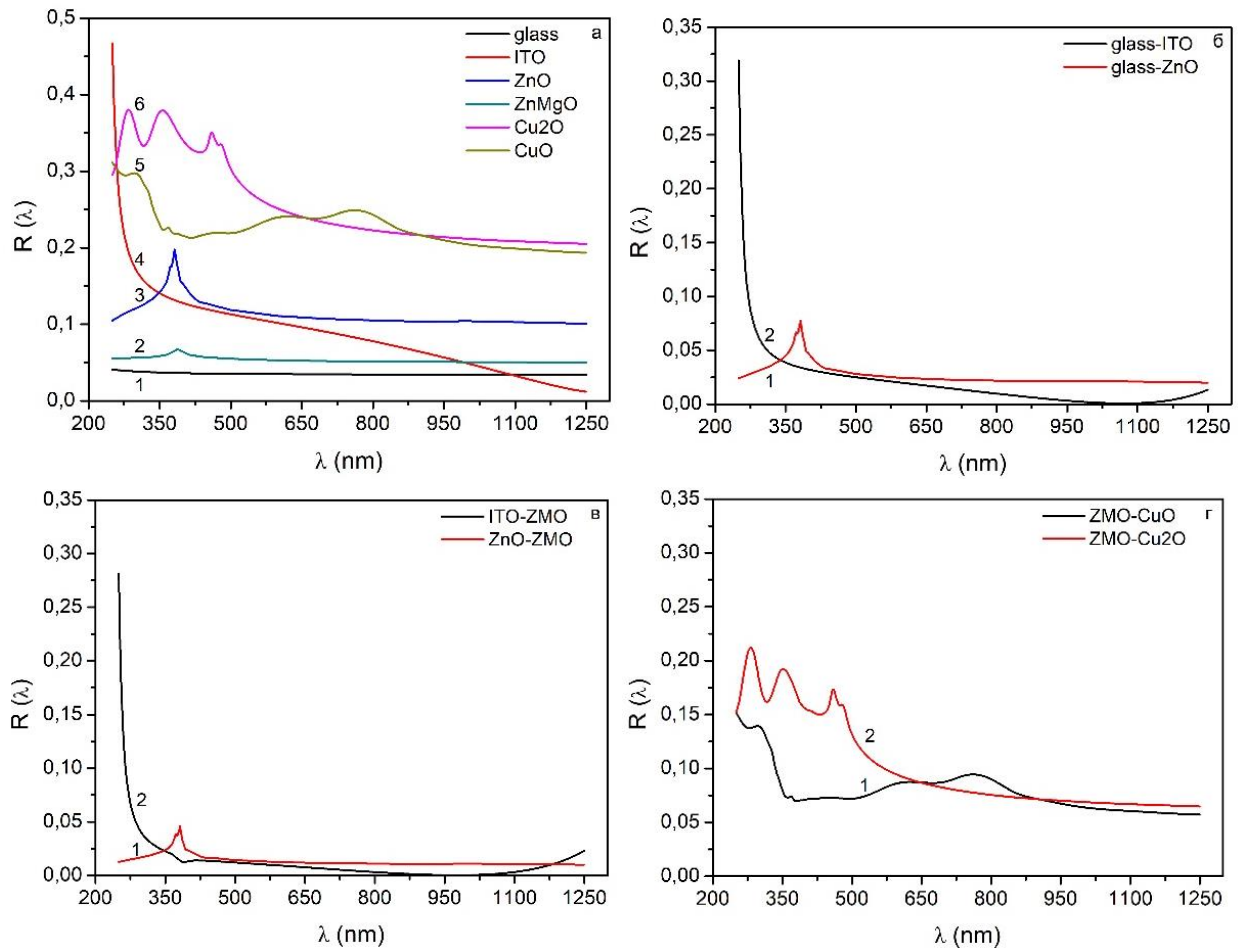


Рисунок 5.3 – Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття (R) для меж: повітря-скло (1), повітря-ZnMgO (2), повітря-ZnO (3), повітря-ІТО (4), повітря-CuO (5), повітря-Cu₂O(6) (а) та скло-ІТО, скло-ZnO (б), ІТО-ZnMgO, ZnO-ZnMgO (в), CuO-ZnMgO, Cu₂O-ZnMgO (г)

($\lambda < 350$ нм) (рис. 5.3 б), у всій іншій області спектру кращі характеристики має пара скло / ZnO. Значення коефіцієнту відбивання від межі ZnMgO/поглинальний шар є найменшими для пари ZnMgO/CuO ($R = 0,07-0,15$), і лише при довжині хвилі $\lambda = (650-920)$ нм кращі характеристики має пара ZnMgO/Cu₂O (рис 3.34 в).

Якщо не враховувати процеси поглинання світла в шарах СЕ: скло, ZnO (ІТО), ZnMgO, то коефіцієнт пропускання може бути визначений за формулою $T = I - R$. Отже, коефіцієнт пропускання багатошарової структури ФЕП може бути знайдений за формулою [198,201]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}), \quad (5.4)$$

де $R_{12}, R_{23}, R_{34}, R_{45}$ – коефіцієнти відбиття світла на границях: повітря-скло, скло- ZnO (ITO), ZnO (ITO) – ZnMgO, ZnMgO – CuO відповідно.

Варто зауважити, що це співвідношення не враховує багаторазові відбиття світла у шарах SE, оскільки їм можна знехтувати, так як отримані малі коефіцієнти відбиття на межах поділу матеріалів (рис. 5.3 б-г). Це також дозволяє не брати до уваги інтерференційні ефекти у тонких плівках. Подальше моделювання було нами проведено в діапазоні довжин хвиль від 300 нм (випромінювання Сонця меншої довжини до поверхні Землі практично не надходить) до 1250 нм (~ 1 еВ).

На рис. 5.4 представлені розраховані залежності коефіцієнту пропускання світла T від довжини хвилі λ у SE на основі ГП n -ZnMgO/ p -CuO (Cu₂O) з фронтальними контактами ITO та ZnO.

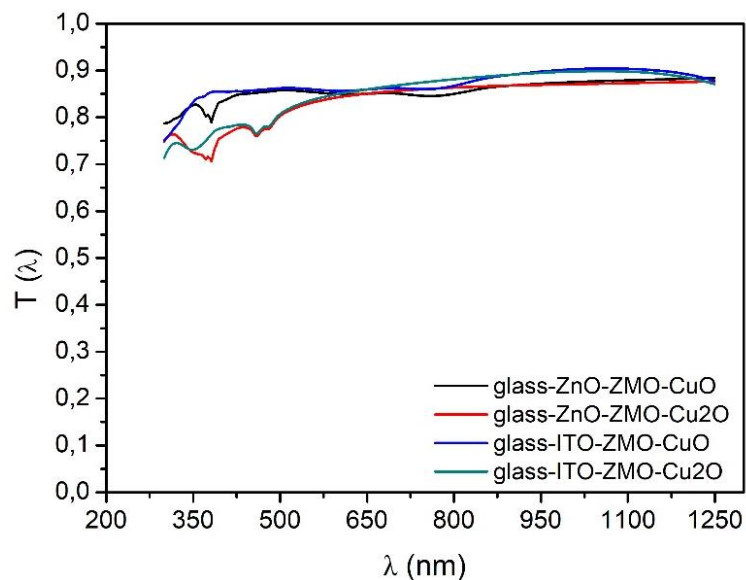


Рисунок 5.4 – Спектральні залежності коефіцієнту пропускання SE різної конструкції

ФЕП на основі цих ГП як з шаром ZnO так і з ІТО мають досить високі значення пропускання світла (~90%), що позитивно впливає на ефективність перетворення сонячної енергії в електричну. Як видно з рис. 5.4 коефіцієнт пропускання СЕ з шаром ZnO дуже близький до приладу з шаром ІТО.

Для визначення оптимальної конструкції ФЕП було розраховано так званий коефіцієнт оптичних втрат енергії у приладі. Він визначався за формулою:

$$\Delta = \frac{T_{\max}(\lambda) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda)}{T_{\max}(\lambda)}, \quad (5.5)$$

Оскільки $T_{\max} = 1$, то наведений вираз може бути спрощений до вигляду:

$$\Delta = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda), \quad (5.6)$$

Результати розрахунку коефіцієнта оптичних втрат для кожної з розглянутих конструкцій СЕ представлені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. - Значення коефіцієнта втрат світла для СЕ різної конструкції

Конструкція тонкоплівкового СЕ	Коефіцієнт втрат, %	Коефіцієнт проходження світла, %
скло/ZnO/ZMO/CuO	14.29	85.71
скло/ZnO/ZMO/Cu ₂ O	16.12	83.88
скло/ІТО/ZMO/CuO	12.83	87.13
скло/ІТО/ZMO/Cu ₂ O	14.68	85.32

Як видно з таблиці, оптичні втрати у СЕ з конструкціями де провідний шар ІТО замінено на ZnO відрізняються на 1.46 % та 1.44 % для приладів з поглинаючими шарами CuO та Cu₂O відповідно. В свою чергу, заміна поглинального шару приводить до різниці значень коефіцієнту втрат 1,83 % та 1,85 % для ФЕП з струмознімальним фронтальним контактом ZnO та ІТО відповідно. Найкращий коефіцієнт проходження світла має СЕ з структурою скло/ІТО/ZMO/CuO.

5.3 Розрахунок втрат на поглинання світла в шарах СЕ

Крім відбиття варто враховувати оптичні втрати на поглинання світла у допоміжних шарах ФЕП. Коефіцієнт пропускання багатошарової структури з урахуванням втрат на відбиття та поглинання у віконному та струмопровідному шарах СЕ може бути розрахований з використанням виразу [201]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45})(e^{-\alpha_1 d_1})(e^{-\alpha_2 d_2}), \quad (5.7)$$

Де α_1, α_2 – коефіцієнти поглинання матеріалів струмопровідного та віконного шарів;

d_1, d_2 – їх товщини.

Коефіцієнт поглинання сонячного випромінювання $\alpha(\lambda)$ з урахуванням показника ослаблення як функції від довжини хвилі $k(\lambda)$ розраховується за наступним виразом:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k, \quad (5.8)$$

На рис. 5.5 представлені залежності коефіцієнту пропускання T від довжини хвилі λ для СЕ на основі ГП ZnMgO/CuO та ZnMgO/Cu₂O розраховані з урахуванням втрат на поглинання світла у допоміжних шарах приладів при різних значеннях їх товщини. Моделювання проходження світла через багатошарову структуру проводилося в діапазоні товщини віконного шару $d_{\text{ZnMgO}} = (25-200)$ нм та струмознімального фронтального шару $d_{\text{ITO(ZnO)}} = (100-200)$ нм.

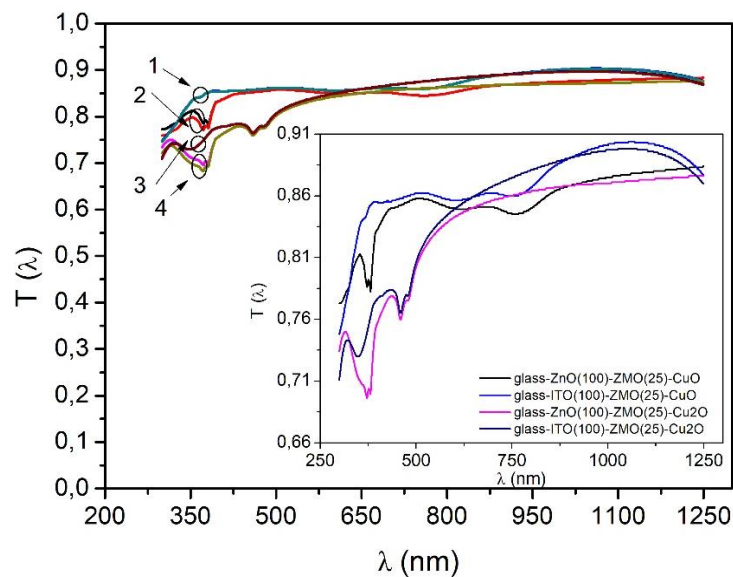


Рисунок 5.5 – Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ з конструкцією скло/ITO/ZnMgO/CuO (1), скло/ZnO/ZnMgO/CuO (2), скло/ITO/ZnMgO/Cu₂O (3), скло/ZnO/ZnMgO/Cu₂O (4) при $d_{\text{ZnO(ITO)}} = 100-200$ нм, $d_{\text{ZnMgO}} = 25$ нм; на вставці спектральні залежності при $d_{\text{ZnO(ITO)}} = 100$ нм, $d_{\text{ZnMgO}} = 25$ нм

Аналіз одержаних залежностей свідчить, що зміна товщини шару ZnMgO від 25 до 200 нм дещо зменшує значення коефіцієнту пропускання СЕ. Значення коефіцієнту пропускання приладу з струмопровідним шаром ITO майже не відрізняється від такого в структурі з шаром ZnO, воно є дещо більшим лише в діапазоні довжини хвилі $\lambda = (650-920)$ нм

Як показують розрахунки, шар ІТО все ж є дещо більш привабливим порівняно з ZnO, оскільки дозволяє покращити коефіцієнт проходження світла до поглинаючого шару тонкоплівкового СЕ. Аналіз залежностей наведених на рис. 5.5 та таблиці 5.2 свідчить про те, що при збільшенні товщини шару ZnMgO від $d = 25$ нм до $d = 200$ нм, втрати у приладі зростають на 0,04 % при $d_{\text{ІТО}} = 100$ нм та 0,05 % при $d_{\text{ІТО}} = 200$ нм для структур з шаром ІТО. Для ФЕП з шаром ZnO коефіцієнт втрат зростає на 0,04 % як при $d_{\text{ZnO}} = 100$ нм так і при $d_{\text{ZnO}} = 200$ нм.

Таблиця 5.2 - Значення коефіцієнта втрат світла для СЕ різних конструкцій з врахуванням поглинання світла у допоміжних шарах приладу (скло/ZnO/ZMO/CuO (1) скло/ZnO/ZMO/Cu₂O (2) скло/ІТО/ZMO/CuO (3) скло/ІТО/ZMO/Cu₂O (4))

№	Коефіцієнт втрат, %					
	$d_{\text{ІТО (ZnO)}} = 100$ нм					
d_{ZnMgO} нм	25	50	75	100	150	200
1	14,42	14,42	14,43	14,44	14,45	14,46
2	16,24	16,24	16,25	16,26	16,27	16,28
3	12,89	12,90	12,90	12,91	12,92	12,94
4	14,75	14,75	14,76	14,76	14,78	14,79
$d_{\text{ІТО (ZnO)}} = 200$ нм						
1	14,54	14,54	14,55	14,56	14,57	14,58
2	16,35	16,35	16,36	16,37	16,38	16,39
3	12,95	12,96	12,96	12,97	12,98	13,00
4	14,80	14,81	14,82	14,82	14,83	14,85

Очевидно, що при збільшенні товщини провідного шару, коефіцієнт пропускання СЕ погіршується, що призводить до зниження ККД ФЕП. Такий самий ефект викликає збільшення товщини віконного шару приладу. Отже,

для збільшення ефективності ФЕП допоміжні шари повинні мати мінімальну технологічно досяжну товщину.

5.4 Визначення ширина області просторового заряду та квантового виходу СЕ

Одним із важливих параметрів, який визначає ефективність фотоелектричного перетворення світла та використовується для аналізу рекомбінаційних втрат в СЕ є внутрішній квантовий вихід (Q_{int}). Він розраховується як відношення кількості згенерованих під дією світла 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 ФЕП і, як наслідок, струм короткого замикання (J_{sc}). Внутрішній квантовий вихід (Q_{int}) СЕ залежить від рекомбінаційних втрат на межі ГП $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}(\text{Cu}_2\text{O})$ та в об'ємі просторового заряду, а також на тильній стороні поглинального і в об'ємі віконного шарів. Оскільки в СЕ відбуваються втрати світла при відбиванні та поглинанні в допоміжних шарах приладу, то важливим також є визначення зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) [61,202].

Значення ширини області просторового заряду (ω), тобто, області збіднення, яка виникає на контакті ГПу є необхідним для аналізу рекомбінаційних втрат. Варто зауважити, що важливим чинником для знаходження ширини ОПЗ є висота бар'єру на ГП. Ця різниця потенціалів залежить від концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ (тобто, різниці між концентрацією акцепторів та донорів), що знаходяться у матеріалі. Оскільки для досліджуваних структур, висота бар'єру не відома було побудовано зонні діаграми ГП $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ та $n\text{-ZnMgO}/p\text{-Cu}_2\text{O}$. Основні сталі, які використовувалися для побудови цих діаграм наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 - Фізичні параметри матеріалів, які використовувалися для побудови зонних енергетичних діаграм та розрахунку висоти контактного бар'єру на ГП

Параметр	<i>n</i> -ZnMgO	<i>p</i> -CuO	<i>p</i> -Cu ₂ O
Ширина забороненої зони E_g , eВ	4,00	1,35	2,17
Спорідненість з електроном χ , eВ	3,10	4,07	3,59
Положення рівня Фермі E_F , eВ	1,25	0,13	0,45
Робота виходу електрона W , eВ	4,35	5,29	4,92
Діелектрична стала ε	8,70	18,10	7,11
N_A , см ⁻³	-	$4,1 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^{17}$
N_D , см ⁻³	$2,82 \cdot 10^{18}$	-	-

При побудові зонних діаграм застосовувалась моделлю Андерсона, що описує механізм струмоперенесення через перехід. Згідно з цим, розриви зон провідності ΔE_c та валентної ΔE_v матеріалів ГП *n*-ZnMgO/*p*-CuO(Cu₂O) можна визначити використавши наступні вирази:

$$\Delta E_c = |\chi_{ZnMgO} - \chi_{CuO(Cu_2O)}|, \Delta E_v = |E_{g, ZnMgO} - E_{g, CuO(Cu_2O)} - \Delta E_c| \quad (5.9)$$

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

$$V_D = |V_{ZnMgO} + V_{CuO(Cu_2O)}| = |W_{CuO(Cu_2O)} - W_{ZnMgO}|, \quad (5.10)$$

Відношення потенціалів $V_{CuO(Cu_2O)}$ та V_{ZnMgO} задається наступним виразом:

$$\frac{V_{ZnMgO}}{V_{CuO(Cu_2O)}} = \frac{N_{A\ CuO(Cu_2O)} \cdot \epsilon_{CuO(Cu_2O)}}{N_{D\ ZnMgO} \cdot \epsilon_{ZnMgO}}, \quad (5.11)$$

де $N_{A\ CuO(Cu_2O)}$, $N_{D\ ZnMgO}$ – концентрації некомпесованих донорів і акцепторів у відповідних матеріалах.

Розраховані значення ΔE_c , ΔE_v , V_D , $V_{CuO(Cu_2O)}$, V_{ZnMgO} наведено в табл. 5.4. З використанням цих значень у подальшому побудовані зонні діаграми ідеальних ГП n-ZnMgO/p-CuO(Cu₂O), які представлені у [203].

Таблиця 5.4 - Розраховані характеристики ГП

Параметр	n-ZnMgO/p-CuO	n-ZnMgO/p-Cu ₂ O
ΔE_c , eВ	0.97	0.10
ΔE_v , eВ	1.68	1.73
V_D , eВ	0.94	0.57
V_{CuO} , eВ	0.23	-
V_{Cu_2O} , eВ	-	0.52
V_{ZnMgO} , eВ	0.71	0.05

Внаслідок високого рівня легування матеріалів область просторового заряду (ОПЗ) знаходиться як у віконному (w_n) так і в поглинальному (w_p) шарах SE, а її ширина визначається співвідношенням [204]:

$$w_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_n \epsilon_p \epsilon_0 N_A (V_D - qU)}{q^2 N_D (N_A \epsilon_p + N_D \epsilon_n)}},$$

$$w_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_n \epsilon_p \epsilon_0 N_D (V_D - qU)}{q^2 N_A (N_A \epsilon_n + N_D \epsilon_p)}}, \quad (5.12)$$

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 (V_D - qU)}{q^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_n N_D} + \frac{1}{\varepsilon_p N_A} \right)}$$

де ε_n , ε_p – відносна діелектрична проникність матеріалу вікна та поглиначя;

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

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

U – прикладена зовнішня напруга;

q – заряд електрону;

N_A , N_D – концентрація некомпенсованих акцепторів та донорів в поглинальному та віконному шарах.

Для розрахунку w та Q у роботі використовувались значення величин, які представлені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 - Значення величин які були використані для визначення ω та Q

Параметри	Значення
$V_D - qU$, еВ	(0.94) _{CuO} , (0.57) _{Cu2O}
S , S_b , см/с	10^7
τ_{np} , нс	(2.4) _{CuO} , (10) _{Cu2O}
τ_{pn} , нс	2.58
D_{np} , см ² /с	(0.48) _{CuO} , (5.2) _{Cu2O}
D_{nn} , см ² /с	1
D_{pp} , см ² /с	(0.25) _{CuO} , (2) _{Cu2O}
T , К	300

Згідно [61,202] дрейфова компонента внутрішнього квантового виходу (Q_{drift}) СЕ, яка враховує рекомбінацію на межі ГП та в ОПЗ визначається за співвідношенням:

$$Q_{drift\ p(n)} = \frac{1 + \frac{S}{D_{pp(nn)}} \left(\alpha_{p(n)} + \frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_{pp(nn)}} \left(\frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT} \right)^{-1}} - \frac{e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}}}{1 + \alpha_{p(n)} \cdot L_{np(pn)}} \quad , \quad (5.13)$$

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 – стала Больцмана;

T – 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).

Для врахування рекомбінації в квазінейтральній області матеріалів та на тильній поверхні шарів розраховують дифузійну ($Q_{dif\ p(n)}$) складову квантового виходу за співвідношенням:

$$Q_{dif\ p(n)} = \frac{(\alpha_{p(n)} L_{np(pn)} / (\alpha_{p(n)}^2 L_{np(pn)}^2 - 1)) e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}} (\alpha_{p(n)} L_{np(pn)} - ((S_b L_{np(pn)} / D_{np(pn)}) (\cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)}) - e^{(-\alpha_{p(n)} d_{p(n)} - w_{p(n)})})) + \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)}) + \alpha_{p(n)} L_{np(pn)} e^{(-\alpha_{p(n)} (d_{p(n)} - w_{p(n)})}))}{(S_b L_{np(pn)} / D_{np(pn)}) \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)}) + \cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)})} \quad , \quad (5.14)$$

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

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

Загальний внутрішній квантовий вихід ФЕП визначається як сума всіх квантових виходів, враховуючи напрями дифузійних та дрейфових струмів у приладі.

Зовнішній квантовий вихід приладу (Q_{ext}) враховує оптичні втрати на відбивання та поглинання світла в допоміжних шарах та визначається виразом:

$$Q_{ext} = T(\lambda) \cdot Q_{int} \quad (5.15)$$

На рис. 5.3 а представлені графіки спектральної залежності внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ при $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Розрахунки проведені для ФЕП з товщиною шару поглинача 1 мкм ($A_{hv} = \sim 97\%$) та вікна 25 нм (мінімальна технологічно досяжна товщина віконного шару [192]). З одержаних залежностей видно, що значення квантового виходу Q_{int} для структури з поглинальним шаром $p\text{-Cu}_2\text{O}$ є вищими. Але, як і очікувалося, при енергії фотонів, що є меншими ширини забороненої зони E_g матеріалу квантовий вихід прямує до нуля.

У подальшому, нами було досліджено вплив оптичних втрат на зовнішній квантовий вихід ФЕП. З їх урахуванням, нами було побудовано спектральні залежності зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) для розглянутих раніше конструкцій СЕ (рис. 5.6 б). Взяті значення концентрацій некомпенсованих акцепторів та донорів у контактуючих матеріалах відповідають розмірам ОПЗ, які близькі до значень товщини приладів. Аналіз одержаних залежностей (рис. 5.6 б) свідчить, що значення Q_{ext} для СЕ із конструкцією $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ є більшими ніж для тих де як поглинальний шар використані плівки Cu_2O незалежно від матеріалу струмознімального контакту. Для кожної конструкції ФЕП використання струмознімального шару

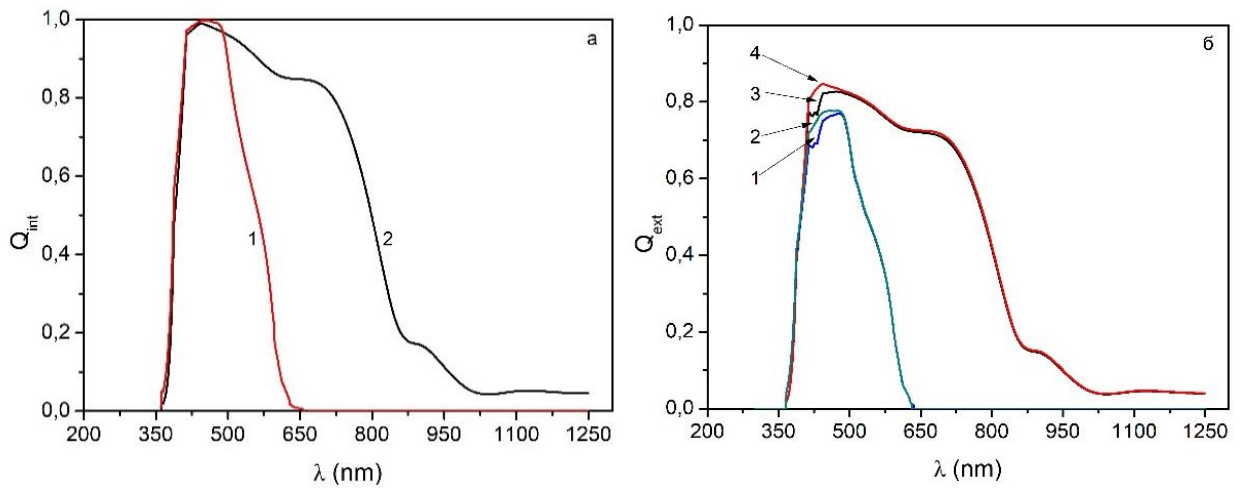


Рисунок 5.6 – Спектральна залежність внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ з ГП n-ZnMgO/p-Cu₂O (1) та n-ZnMgO/p-CuO (2) (а), спектральна залежність зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) СЕ з структурою скло/ZnO/ZMO/Cu₂O (1), скло/ІТО/ZMO/Cu₂O (2), скло/ZnO/ZMO/CuO (3), скло/ІТО/ZMO/CuO (4)

з ІТО приводить до збільшення значення квантового виходу в діапазоні довжини хвилі $\lambda = (400-500)$ нм.

5.5 Визначення густини струму короткого замикання СЕ ($j_{кз}$)

Густина струму короткого замикання СЕ ($J_{кз}$) розраховувалась за формулою:

$$J_{кз} = q \sum_i T(\lambda) \frac{\varphi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} Q(\lambda_i) \Delta\lambda_i, \quad (5.16)$$

де φ_i – спектральна густина потужності сонячного випромінювання;

$\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми значеннями довжини хвилі λ_i .

Струм короткого замикання розраховувався при опроміненні СЕ сонячним випромінюванням в умовах АМ 1.5 (таблиці ISO 9845-1:1992). Слід відмітити, що 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 $Q_{ext}(\lambda) = 1$.

На рис. 5.7 представлена залежність густини струму короткого замикання СЕ ІТО(ZnO)/ZnMgO/CuO від товщини шару ZnMgO з врахуванням рекомбінаційних втрат та втрат світла на відбиття та поглинання у допоміжних шарах фотоперетворювача. При цьому товщина струмопровідного шару ІТО (ZnO) складала 100-200 нм.

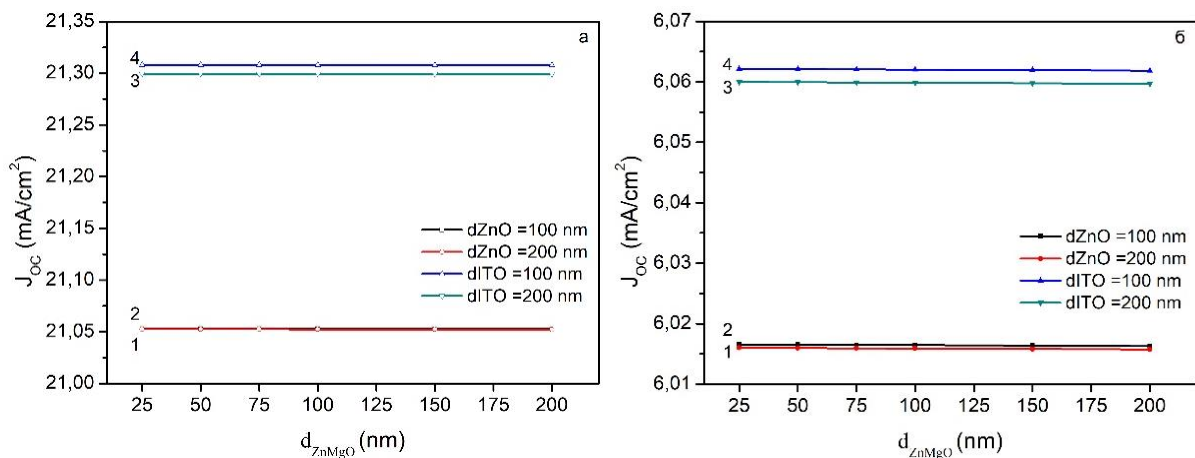


Рисунок 5.7 – Залежність густини струму короткого замикання ($J_{кз}$) від товщини шару ZnMgO для СЕ на основі ZnMgO/CuO (а) та ZnMgO/Cu₂O (б) при $d_{ZnO} = 200$ нм (1), $d_{ZnO} = 100$ нм (2), $d_{ITO} = 200$ нм (3), $d_{ITO} = 100$ нм (4)

Отже, при врахуванні втрат на відбиття та поглинання в допоміжних шарах СЕ на основі ГП n-ZnMgO / p-CuO та n-ZnMgO / p-Cu₂O значення густини струму короткого замикання дещо вищі для структур що містять ІТО як струмопровідний шар ніж для аналогічних з шаром ZnO. Встановлено, що

зміна товщина віконного шару від 25 до 200 нм майже не впливає на значення струму короткого замикання. Отримані значення для структури шаром Cu_2O значно нижні за аналогічні для структури з шаром CuO оскільки ширина забороненої зони 2,17 еВ, не дозволяє поглинати фотони з меншими енергіями.

5.6 Вплив рекомбінаційних та оптичних втрат на ефективність СЕ

Коефіцієнт корисної дії СЕ η (%) можна розрахувати за допомогою формули [192]:

$$\eta = \frac{U_{xx} \cdot J_{кз} \cdot FF}{P_{вх}}, \quad (5.17)$$

де U_{xx} – напруга холостого ходу СЕ;

$J_{кз}$ – густина струму короткого замикання;

FF – фактор заповнення;

$P_{вх}$ – вхідна потужність.

Для визначення впливу оптичних та рекомбінаційних втрат на максимальну ефективність СЕ з конструкцією скло/ n -ІТО(ZnO)/ n - ZnMgO/p - $\text{CuO}(\text{Cu}_2\text{O})$ /тильний контакт були взяті значення напруги холостого ходу, що дорівнювали висоті контактної різниці потенціалів на відповідних ГП ($U_{oc} = (0,94 \text{ В})_{\text{CuO}}$ та $(0,57 \text{ В})_{\text{Cu}_2\text{O}}$). При цьому значення фактора заповнення ВАХ взято таким, що відповідає максимально можливому для реальних приладів $FF = 89 \%$ [205]. Варто зауважити, що, згідно з літературою, максимальне теоретичне значення ККД одноперехідного СЕ складає 33,5 % [205].

На рис. 5.8 наведена залежність ефективності (η) СЕ від товщини віконного та струмознімальних шарів. З рисунку видно, що серед

розглянутих конструкцій СЕ найкращими виявилися прилади із поглинальним шаром CuO ($\eta = 17,61\text{-}17,83\%$), при цьому найбільші значення

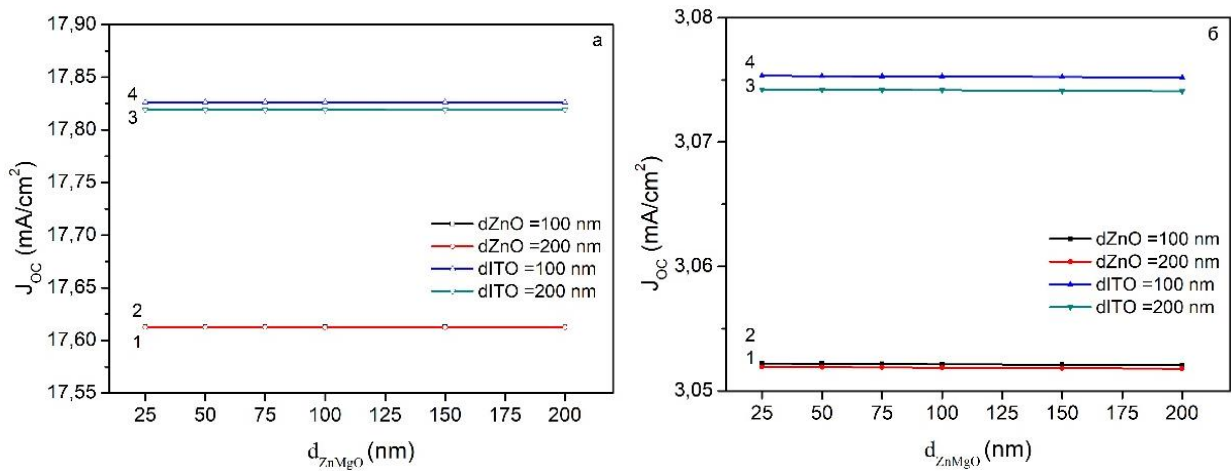


Рисунок 5.8 – Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність СЕ на основі ГП ZnMgO/CuO (а) та $\text{ZnMgO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (б) при $d_{ZnO} = 200$ нм (1), $d_{ZnO} = 100$ нм (2), $d_{ITO} = 200$ нм (3), $d_{ITO} = 100$ нм (4)

ефективності має прилад з конструкцією $\text{ITO}/\text{ZnMgO}/\text{CuO}$ ($\eta = 17,83\%$ при $d_{ITO} = 100$ нм). СЕ із поглинальним шаром Cu_2O має значно нижчі значення ККД $\eta = (3,05\text{-}3,08)\%$ через велике значення ширини забороненої зонипоглиального шару.

Однак такий ФЕП буде практично прозорим у видимій області сонячного спектру і може ефективно використовуватися як накладка на скло мобільних телефонів, ноутбуків чи просто на віконні вікна.

ВИСНОВКИ

1. В роботі методами сканувальної електронної мікроскопії, дифрактометрії, рентгеноспектральної енергодисперсійної, раманівської та оптичної спектроскопії, низькотемпературної ФЛ досліджені нелеговані та леговані РЕ (Eu, Dy, Yb) та ізовалентними (Zn, Mg, Sn) домішками плівки халькогенідів цинку та кадмію зі сфалеритною та вюрцитною структурою, отримані методами спреї-піролізу (ZnO), та випаровування у КЗО (CdS, CdTe, ZnSe).

2. Проведено порівняння оптичних характеристик нелегованих та легованих європієм (Eu) полікристалічних плівок ZnSe (показників заломлення, екстинкції, реальної та уявної частин оптичної діелектричної сталої, ширини забороненої зони). Отримані результати свідчать про те, що коефіцієнт заломлення n всіх плівок при збільшенні значення довжини хвилі зменшується з подальшим виходом на насичення. Розраховані значення E_g дають можливість зробити висновок про наявність у матеріалі прямих міжзонних переходів з енергіями (2,63 – 2,69) eВ для плівок ZnSe та (2,77 – 2,81) eВ для плівок ZnSe:Eu, відповідно. Таким чином, встановлено, що введення домішки Eu збільшує ширину забороненої зони сполуки. Аналіз результатів показав, що отримані конденсати є високо текстурованими з високим рівнем оптичної якості, що надає можливість їх використання у оптоелектроніці.

3. Досліджено деякі структурні та субструктурні властивості полікристалічних плівок CdS легованих диспрозієм (Dy). Встановлено, що конденсати нанесені при $T_s = (573-773)$ К, мають високодисперсну вюрцитну структуру з розміром зерна (D) що змінюється в інтервалі (0,1-2,0) мкм. Розраховані сталі ґратки нелегованого $a = (0,4130 - 0,4139)$ нм, $c = (0,6706 - 0,6715)$ нм та легованого матеріалу $a = (0,4083 - 0,4190)$ нм, $c = (0,6563 - 0,6725)$ нм. Викривлення комірки кристалічної ґратки CdS:Dy в порівнянні з чистими плівками, пов'язане з впливом легуючої домішки.

В результаті розрахунків розмірів ОКР було встановлено, що для легованих конденсатів спостерігається тенденція спочатку до збільшення (до 72 нм), а потім до зменшення (до 55,7 нм) розмірів ОКР при підвищенні T_s . В той самий час в нелегованих плівках розмір ОКР планомірно збільшується (від 45,45 нм до 56,75 нм) зі зростанням температури конденсації. У досліджених шарах був зафіксований досить низький рівень мікронапружень, який сягав значень $(0,54-0,70) \cdot 10^{-3}$ для плівок CdS:Dy та $(0,73-0,92) \cdot 10^{-3}$ для CdS. Також виявлено обернений до зміни розмірів ОКР характер залежностей $\varepsilon - T_s$.

4. Аналіз низькотемпературних спектрів ФЛ показує, що плівки CdS:Dy містять залишкові домішки Na (Li) які грають роль акцепторних центрів. Їх концентрація суттєво знижена порівняно з нелегованими об'ємними кристалами CdS, що може бути пов'язано з «очищувальним» ефектом легування сполуки диспрозієм. Наявність вузьких ліній зв'язаних та вільних екситонів у спектрах ФЛ, а також вільних екситонів в спектрах відбивання, вказує на дуже високу оптичну якість досліджених плівок.

Аналіз одержаних результатів свідчить, що для легованих конденсатів характерними є однофазність, більші розміри областей когерентного розсіювання та менший рівень мікронапружень, знижена концентрація залишкових домішок ніж для нелегованих плівок CdS, що робить цей матеріал перспективним кандидатом для заміни традиційного віконного шару SE.

5. Вивченні спектри низькотемпературної ФЛ та екситонні спектри монокристалів CdTe, легованих диспрозієм, при 4,5 К. Виявлено, що спектри містять лінії екситонів зв'язаних на акцепторах і донорах. Аналіз енергетичних положень цих ліній дозволив визначити природу та енергію фотоіонізації донорних та акцепторних центрів. У спектрі також виявляється лінія зв'язаного на акцепторі екситону пов'язана з комплексним акцептором, що включає вакансію кадмію та іон диспрозію. Крім того, спектр ФЛ містить дві донорні екситонні лінії. Поява цих ліній обумовлена присутністю

залишкових атомів Cl та мізвузлових атомів Cd_i або Na_i (Li_i). Наявність різних донорів також підтверджується результатами вивчення температурної залежності структури спектрів ФЛ у короткохвильовій спектральній області. Наявність у спектрах ФЛ кристалів CdTe: Du зв'язаних та вільних екситонів, включаючи емісію нижньої та верхньої поляризованої гілки, а також вільних екситонів в основному ($n = 1$) і збудженому ($n = 2$) станах у спектрах відбиття вказує на високу кристалічну і оптичну якість досліджених кристалів. Таким чином, доведено, що легування Du поліпшує структурні та оптичні властивості кристалів CdTe.

6. Проведено порівняння структурних, субструктурних та фотолюмінесцентних характеристик нелегованих та легованих ітербієм (Yb) полікристалічних плівок CdTe. Показано, спектри ФЛ від нелегованих полікристалічних плівок в основному подібні до спектрів монокристалів. Однак на них присутня широка смуга в області енергій $\Delta E = (1,413 - 1,4760 \text{ eV})$, обумовлена протяжними дефектами очевидно дислокаціями. Спостерігалася зміна інтенсивності цієї смуги при зміні умов конденсації полікристалічних зразків. Аналіз спектрів та ідентифікація ліній на них дозволяє стверджувати, що досліджені нелеговані шари CdTe є хімічно чистими. В конденсатах виявляються тільки традиційні залишкові домішки – Li, Ag, Cu.

Концентрація цих домішок в легованих плівках зменшується а їх оптична якість збільшується. В ближній інфрачервоній області легованих плівок спостерігається смуга, енергетична позиція якої становить $E = 1,3137 \text{ eV}$, що свідчить про те що вона викликана внутрішньо-центральною емісією Yb. Присутність цієї лінії у спектрах свідчить, що домішка вбудовується у кристалічну ґратку сполуки.

7. Проведені раманівські дослідження плівок CdTe, ZnTe та твердих розчинів CZT на їх основі. Встановлено, що для спектрів від плівок CZT 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 см^{-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 см^{-1} більшими довідникових. Ці відхилення можуть бути спричинені присутністю мікронапружень у кристалічній ґратці матеріалів. Показано, що зміна положення головних мод CdTe та ZnTe на раманівських спектрах добре корелює з загальноприйнятою теорією оптичних фононів в твердих розчинах CZT. Також на раманівських спектрах спостерігалися фононні повторення головних мод: $2LO_1(\text{CdTe})$ та $2LO_2(\text{ZnTe})$, $2TO_1(\text{CdTe})$ та $2LO_2(\text{ZnTe})$. Їх присутність на спектрах полікристалічних плівок CZT свідчить про високу якість кристалічної структури конденсатів.

8. Вивчено хімічний і фазовий склад, оптичні характеристики плівок твердих розчинів $Zn_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$. Встановлено, що ширина забороненої зони матеріалу досліджених плівок, збільшується від $E_g = 2,47 \text{ eV}$ (CdS) до $3,74 \text{ eV}$ (ZnS) при зростанні вмісту цинку x . Значення концентрації цинку знайдені методом EDAX в цілому непогано корелюють зі значеннями, які були отримані за шириною забороненої зони матеріалу, але суттєво відрізняються від очікуваного на основі змішування порошоків CdS та ZnS у вихідній шихті. Стехіометрія плівок також визначається вмістом цинку і змінюється від 1,00 ($x=0$) до 0,89 ($x=1$).

Виявлена тенденція до зростання коефіцієнта пропускання світла шарами при збільшенні вмісту цинку в зразках. При цьому, плівки твердих розчинів пропускають світло в більш широкому хвильовому діапазоні, ніж плівки CdS. Максимуми і мінімуми інтенсивності на залежності $T(\lambda)$ були використані для визначення товщини зразків. З'ясовано, що товщина плівок зменшується від $1,57 \text{ мкм}$ до 213 нм при збільшенні в них вмісту цинку x . Аналіз одержаних даних свідчить, що плівки твердого розчину $Zn_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ внаслідок покращених оптичних характеристик є перспективним матеріалом

для використання в якості віконних шарів СЕ з поглинальними шарами CdTe, CIGS, CZTS та іншими.

9. Досліджені оптичні властивості полікристалічних плівок ZnO, легованих оловом Sn, нанесених методом спреї-піролізу. Побудовано спектральні залежності наступних величин: $k(\lambda)$, $n(\lambda)$, $\varepsilon_1(\lambda)$ і $\varepsilon_2(\lambda)$ та встановлено вплив на їх вигляд температури осадження плівок T_s . З використанням моделі Wemple-Didomenico розраховані дисперсійні енергії E_o та E_d оксиду. Двома незалежними методами визначено ширину забороненої зони матеріалу. Встановлено, що вона зменшується від (4,21-4,22) еВ до (4,04 - 4,05) еВ при зростанні T_s від 523 К до 723 К. Розраховано значення оптичної провідності матеріалу при різній довжині хвилі. Встановлено, що час діелектричної релаксації носіїв у плівках зі зростанням T_s зменшується. Знайдені основні оптичні параметри плівок ZTO можуть бути використані при проектуванні та конструюванні приладів оптоелектроніки та геліоенергетики.

10. Визначені оптичні та рекомбінаційні втрати у СЕ на основі ГП n-ZnMgO / p-CuO та n-ZnMgO / p-Cu₂O із фронтальними контактами ZnO та ІТО. Такі ФЕП мають високі значення коефіцієнту пропускання світла (~90%) як з струмопровідним шаром ZnO так і з ІТО. Досліджено вплив цих втрат на квантовий вихід (Q), густину струму короткого замикання (J_{sc}) та максимальну ефективність (η) ФЕП. Серед розглянутих конструкцій СЕ найкращими виявилися прилади із поглинальним шаром CuO ($\eta = 17,61-17,83$ %), при цьому найбільші значення ефективності має прилад з конструкцією ІТО/ZnMgO/CuO ($\eta = 17,83$ % при $d_{\text{ІТО}} = 100$ нм). СЕ із поглинальним шаром Cu₂O має значно нижчі значення ККД $\eta = (3,05-3,08)$ % через велике значення ширини забороненої зони для поглинального шару в фотоелектричних перетворювачах.

В роботі було проведено дослідження впливу вмісту Mg при синтезі плівок твердого розчину $Zn_{1-x}Mg_xO$ на структурні (значення сталої ґратки) та субструктурні (розміри ОКР, рівень мікродеформацій, густина дислокацій) характеристики матеріалу. Тонкі шари були отримані з використанням методу спреї-піролізу з розчину шести водневого хлориду магнію та хлориду цинку при температурі підкладки 660 К.

В результаті рентродифрактометричних досліджень було встановлено, що отримані плівки були двофазними та містили гексагональну фазу ZnO і кубічну фазу MgO. Вони мали яскраво виражену текстуру росту [002], якість якої при збільшенні вмісту Mg зменшувалася. Розраховані значення сталих кристалічної ґратки вюрцитної фази плівок змінювалися в інтервалі ($a = 0,3249 - 0,3266$ нм; $c = 0,5201 - 0,5228$ нм) та складним чином залежали від x .

Встановлено, що розмір ОКР та рівень мікродеформацій у напрямі перпендикулярному кристалографічним площинам (002) складав $L \sim 26,8 - 35,7$ нм та $\epsilon \sim (0,40 - 2,32) \cdot 10^{-3}$ відповідно.

За величиною мікродеформацій ϵ та розміром ОКР L проведена оцінка середньої густини дислокацій в плівках, що утворюють межі ОКР ($L = 0,39 - 12,67 \cdot 10^{-14}$ лін/м²), знаходяться в середині субзерен ($L = 2,36 - 4,17 \cdot 10^{-15}$ лін/м²) та повної ($L = 2,25 - 10,47 \cdot 10^{-15}$ лін/м²).

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Берченко Н.Н. Справочные таблицы / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Середин 1982. – Р. 208
2. Комарь В.К. Монокристаллы группы A_2B_6 / В.К. Комарь, В.М. Пузиков 2002. – 244 Р.
3. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors V3 II–VI compound Semiconductors / S. Adachi 2004. – 1472 Р.
4. Adachi S. Properties of group – IV, III–V and II–VI semiconductors / S. Adachi 2005. – 387 Р.
5. Bhargava R.N. Properties of wide bandgap II-VI semiconductors / R.N. Bhargava 1997
6. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А.И. Георгобиаии [et al.] // Физика наших дней. – 1974. – № 1. – Р. 129–154
7. Kasap S.O. (Safa O.. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / S.O. (Safa O.. Kasap, P. Capper // Group. – 2006. – № 1–2. – 735-752 Р.
8. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич 1978. – 311 Р.
9. Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review) / C.J.J. Panchal, A.S.S. Opanasyuk, V.V. V. Kosyak [et al.] // J. Nano- Electron. Phys. – 2011. – № 1 PART2. – Р. 274–301
10. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учебное пособие для вузов / М.П. Шаскольская 1984. – 376 Р.
11. Морозова Н.. Сульфид цинка Получение и оптические свойства / Н.. Морозова, В.А. Кузнецов 1987. – 200 Р.
12. Observation and first–principles calculation of buried wurtzite phases in zinc- blende CdTe thin films / Y. Yan, M.M. Al-Jassim, K.M. [et al. . Jones

- [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – № 10. – P. 1461–1463
13. Structure and technology problems of A_2B_6 semiconductor films / P.A. Panchevka [et al.] // *Funct. Mater.* – 2000. – № 2. – P. 5–7
 14. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия конденсированных из ионно-молекулярного потока / П.А. Панчева, О.Г. Алавердова, В.И. Гнидаш [et al.] // *УФЖ.* – 2000. – № 1. – P. 75–80
 15. Takahashi K. Wide bandgap semiconductors: fundamental properties and modern photonic and electronic devices / K. Takahashi, A. (Akihiko) Yoshikawa, A. Sandhu 2007. – 460 P.
 16. Ab initio studies of band parameters of AIII BV and AII BVI zinc-blende semiconductors / S.Z. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon [et al.] // *ФТП.* – 2005. – № 2. – P. 177–188
 17. Solution-growth and optoelectronic properties of ZnO: Cl and ZnS core-shell nanowires with tunable shell thickness / J. Fan, C. Fábrega, R. Zamani [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2013. – P. 213–218
 18. Obtaining thin layers of ZnO with magnetron sputtering method / E. Chitanu, I. Gheorghe [et al.] 2010. – № 4. – P. 243–250
 19. Preparation of ZnO:N films by radical-beam gettering epitaxy method / I.V. Rogozin [et al.] // *Semicond. Phys. Technol.* – 2010. – P. 924 – 928
 20. Nanostructure Zinc Oxide with Cobalt Dopant by PLD for Gas Sensor Applications / A.A. Yousif, N.F. Habubi, A.A. Haidar [et al.] 2012. – № 2. – P. 1–6
 21. Observation of Zn vacancies in ZnO grown by chemical vapor transport / F. Tuomisto, K. Saarinen, K. Grasza [et al.] // *Phys. Status Solidi.* – 2006. – № 4. – P. 794–798
 22. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Ayouchi et al. // *Thin Solid Films.* – 2003. – № 1–2. – P. 68–77
 23. Effect of substrate temperature on the nebulizer sprayed zinc oxide thin films / K. Dhanakodi et al. // *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* – 2016. – № 5. – P.

2516–2520

24. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon / R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – № 3–4. – P. 497–504
25. Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis / T. Prasada Rao, M.C. Santhosh Kumar, a. Safarulla [et al.] // *Phys. B Condens. Matter.* – 2010. – № 9. – P. 2226–2231
26. Zahedi F. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis / F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2013. – № 2. – P. 245–249
27. Structural and electrical characterization of ZnO films grown by spray pyrolysis and their application in thin-film transistors / G. Adamopoulos, A. Bashir, W.P. Gillin [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – № 3. – P. 525–531
28. Synthesis and characterization of copper zinc tin chalcogenide nanoparticles: Influence of reactants on the chemical composition / T. Rath et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – P. 87–94
29. Effect of substrate temperature on microstructural, vibrational and electrical properties of ZnO nanostructured thin films / A.K. Prasad, S. Dhara [et al.] // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* – 2016. – № 3. – P. 506–508
30. Muchuweni E. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications / E. Muchuweni, T.S. Sathiaraj, H. Nyakoty // *Heliyon.* – 2017. – № 4. – P. e00285
31. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles / R. Bhattacharya, T.K. Das, S. Saha [et al.] // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2011. – № 12. – P. 1761–1765
32. Electronic and optical properties of CdS films deposited by evaporation / L. Huang, Z.L. Wei, F.M. Zhang [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2015. – P. 591–594
33. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells? / A. Morales-

- Acevedo [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2006. – № 15. – P. 2213–2220
34. Effect of annealing treatment on CdS/CIGS thin film solar cells depending on different CdS deposition temperatures / S. Lee, E.S. Lee, T.Y. Kim [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2015. – P. 299–308
 35. Yadav A.A. Studies on nanocrystalline cadmium sulphide (CdS) thin films deposited by spray pyrolysis / A.A. Yadav, M.A. Barote, E.U. Masumdar // *Solid State Sci.* – 2010. – № 7. – P. 1173–1177
 36. Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films / S.S. Hegde et al. // *Thin Solid Films.* – 2013. – P. 543–547
 37. Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells / E.M. Feldmeier et al. // *Thin Solid Films.* – 2011. – № 21. – P. 7596–7599
 38. Application research of CdS: Eu³⁺ quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube solar cells / Q. Chen, J. Song, C. Zhou [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2016. – P. 53–58
 39. Photoluminescence of Hg-doped CdS nanowires / S.M. Zhou [et al.] // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* – 2006. – № 6. – P. 45–47
 40. Photoluminescence of CdS:Mn²⁺ and Eu³⁺ nanoparticles dispersed in zirconia sol-gel films / M. Morita, D. Rau, H. Fujii [et al.] // *J. Lumin.* – 2000. – P. 478–481
 41. Zhang K. Influence of Eu doping on the microstructure and photoluminescence of CdS nanocrystals / K. Zhang, Y. Yu, S. Sun // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – № 19. – P. 7658–7663
 42. Understanding the role of particle size on photophysical properties of CdS:Eu³⁺ nanocrystals / S. Sadhu, P.S. Chowdhury, A. Patra [et al.] // *J. Lumin.* – 2007. – № 2. – P. 387–392
 43. Das S. Optical downconversion in rare earth (Tb³⁺ and Yb³⁺) doped CdS nanocrystals / S. Das, K.C. Mandal // *Mater. Lett.* – 2012. – № 1. – P. 46–49

44. Structure and Photoelectric Properties of Dy Doped CdS Polycrystalline Thin Films / K. Zou, R.P. Li, Y.S. Liu [et al.] // *Adv. Mater. Res.* – 2013. – P. 1901–1905
45. Optical and electrical optimization of dysprosium-doped CdS thin films / S. Yilmaz et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2018. – № 17. – P. 14774–14782
46. MOCVD of $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}/\text{CdTe}$ PV cells using an ultra-thin absorber layer / A.J. Clayton et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2012. – P. 68–72
47. Effect of laser flux density on ZnCdS thin films / S. Singhal et al. // *Thin Solid Films.* – 2009. – № 5. – P. 1402–1406
48. Structural and optical properties of vacuum evaporated $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ thin films / P. Kumar, A. Misra, D. Kumar [et al.] // *Opt. Mater. (Amst).* – 2004. – № 2. – P. 261–264
49. Growth optimization of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ thin films by radio frequency magnetron co-sputtering for solar cell applications / M.S. Hossain et al. // *Thin Solid Films.* – 2013. – P. 202–209
50. Effect of the Zn concentration on the characteristic parameters of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ thin films developed by spraying pyrolysis method under the nitrogen atmosphere / M. Bedir, R. Kayali, M. Öztaş [et al.] // *Turkish J. Phys.* – 2002. – № 2. – P. 121–126
51. Raviprakash Y. Preparation and characterization of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ thin films by spray pyrolysis technique for photovoltaic applications / Y. Raviprakash, K. V Bangera, G.K. Shivakumar // *Sol. Energy.* – 2009. – № 9. – P. 1645–1651
52. (Cd , Zn) S thin films prepared by chemical bath deposition for photovoltaic devices / T. Yamaguchi et al. // *Thin Solid Films.* – 1996. – P. 375–378
53. Influence of cadmium precursor concentrations on the structural, optical and electrochemical impedance properties of CdZnS thin films / S.U. Offiah et al. // *Vacuum.* – 2019. – P. 246–254
54. Dependence of optical, structural and electrical properties of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ thin films prepared by co-evaporation on the composition for $x = 0-1$ / R. Zia, F.

- Saleemi, S. Naseem [et al.] // *Int. J. Mater. Res.* – 2010. – № 2. – P. 316–320
55. Mahmood W. CdZnS thin films sublimated by closed space using mechanical mixing: A new approach / W. Mahmood, N.A. Shah // *Opt. Mater. (Amst).* – 2014. – № 8. – P. 1449–1453
56. The Effect of Zn Concentration on the Optical Properties of $\text{Cd}_{10-x}\text{Zn}_x\text{S}$ Films for Solar Cells Applications / N. A. Al-Tememe [et al.] // *Adv. Mater. Phys. Chem.* – 2012. – № 02. – P. 69–74
57. Investigations on chemically deposited $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ thin films with low Zn content / N. Gaewdang, T. Gaewdang [et al.] // *Mater. Lett.* – 2005. – № 28. – P. 3577–3584
58. Structural and electrical characterizations of nanocrystalline $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.9$) prepared by low cost dip coating / E.F. El-Wahidy et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2014. – P. 169–178
59. Baykul M.C. Band alignment of $\text{Cd}(1-x)\text{Zn}_x\text{S}$ produced by spray pyrolysis method / M.C. Baykul, N. Orhan // *Thin Solid Films.* – 2010. – № 8. – P. 1925–1928
60. New window materials used as heterojunction partners on CdTe solar cells / G. Contreras-Puente, O. Vigil, M. Ortega-López [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2000. – P. 378–382
61. Current-voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells / L. Kosyachenko, T. Toyama [et al.] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2014. – № PART B. – P. 512–520
62. Structure of CdZnTe films on glass / S. Stolyarova et al. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – № 6. – P. 065402
63. Determination of the dependence of the band-gap energy on composition for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / Reno, Jones [et al.] // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* – 1992. – № 3. – P. 1440–1442
64. Optoelectronic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates / D.J. Olego et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – № 11. – P. 1172–1174

65. Furdyna J.K. Diluted magnetic semiconductors / J.K. Furdyna // J. Appl. Phys. – 1988. – № 4. – P. R29–R64
66. Localization of Y Luminescence at Glide Dislocations in Cadmium Telluride / S. Hildebrandt et al. // J. Phys. III. – 1997. – № 7. – P. 1505–1514
67. Study of impurity segregation, crystallinity, and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals / M. Schieber, T.E.E. Schlesinger, R.B.B. James [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2002. – № 1 4 III. – P. 2082–2090
68. Low-temperature photoluminescence of II-VI films obtained by close-spaced vacuum sublimation / Y.P.Y.P. Gnatenko et al. // J. Lumin. – 2012. – № 11. – P. 2885–2888
69. CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications / R. Triboulet, P. Siffert [et al.] // CdTe Relat. Compd. Physics, Defects, Hetero- Nano-structures, Cryst. Growth, Surfaces Appl. – 2010
70. Impurity-induced phonon disordering in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ternary alloys / D.N. Talwar, Z.C. Feng, P. Becla [et al.] // Phys. Rev. B. – 1993. – № 23. – P. 17064–17071
71. Micro-Raman imaging of Te precipitates in CdZnTe (Zn~4%) crystals / G.A. Kulkarni, V.G. Sathe, R.K. Rao [et al.] // J. Appl. Phys. – 2009. – № 6
72. 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.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2013. – № 4. – P. 2859–2863
73. Polycrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli et al. // Solid State Commun. – 1991. – № 7. – P. 465–468
74. Type conversion of polycrystalline CdZnTe thick films by multiple compensation / K. Kim, S. Cho, J. Seo [et al.] // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2008. – № 1. – P. 191–195

75. 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 [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2010
76. Effect of Al-induced crystallization on CdZnTe thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering / H. Zhou, D. Zeng, S. Pan [et al.] // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2013. – P. 81–83
77. Growth of Cd_{1-x}Zn_xTe(x~004) films by hot-wall method and its evaluation / J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – № 2–4. – P. 419–424
78. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – № 10. – P. 1726–1730
79. The dependence of Zn content on thermal treatments for Cd_{1-x}Zn_xTe thin films deposited by close-spaced sublimation / H. Xu, R. Xu, J. Huang [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2014
80. Growth of Cd_(1-x)Zn_xTe epitaxial layers by isothermal closed space sublimation / S. Tobeñas, E.M. Larramendi, E. Purón [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – № 2–3. – P. 311–317
81. CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-Structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications / R. Triboulet, P. Siffert [et al.] // *CdTe Relat. Compd. Physics, Defects, Hetero- Nano-structures, Cryst. Growth, Surfaces Appl.* – 2010
82. Tirado-Mejía L. Influence of Disorder Effects on Cd_{1-x}Zn_xTe Optical Properties / L. Tirado-Mejía, J.I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón // *Phys. status solidi.* – 2000. – № 1. – P. 255–260
83. State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector / M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – № 3. – P. 635–640

84. Thick film compound semiconductors for X-ray imaging applications / P.J. Sellin [et al.] // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2006. – № 1. – P. 1–8
85. 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 [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1998. – № 1. – P. 105–113
86. Crystal growth, fabrication and evaluation of cadmium manganese telluride gamma ray detectors / A. Burger, K. Chattopadhyay, H. Chen [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1999. – P. 872–876
87. Structural characteristics of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ polycrystalline films / D.I. Kurbatov, O. V Klymov, A.S. Opanasyuk [et al.] // Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. – 2012
88. 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.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2015. – P. 17–21
89. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films / C. Baban, G.I. Rusu, P. Prepelita [et al.] // Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun. – 2005. – № 2. – P. 817–821
90. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения / Ф. Вейнберг 1973. – 427 P.
91. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин 1976. – 326 P.
92. Warren В.Е. X-ray diffraction / В.Е. Warren 1990. – 253 P.
93. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский et al. 1982. – 632 P.
94. Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandran, P. Sureshkumar [et al.] // Mater. Charact. – 2007. – № 8–9 SPEC. ISS. – P. 794–799
95. Морфологія поверхні та оптичні властивості плівок CdSe отриманих методом квазізамкненого об'єму / В.В. Старіков, М.М. Іващенко, А.С.

- Опанасюк [et al.] // J. Nano- Electron. Phys. – 2009. – № 4. – P. 100–109
96. Xie J. Time-dependent adsorption behavior of β -lactoglobulin on ZnSe crystal surface studied by 2D correlation ATR/FTIR spectroscopy / J. Xie, H. Huang // Colloids Surfaces B Biointerfaces. – 2011. – № 1. – P. 97–102
97. Stuart B.H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications / B.H. Stuart // Infrared Spectrosc. Fundam. Appl. – 1-224 P.
98. Morphology, chemical composition and optical properties of Zn_2SnO_4 / A.O. Salohub et al. // 2016 Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. – 2016. – № 1. – P. 01NTF23-1-01NTF23-5
99. Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO_2 and Ti_2O_3 thin films / M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2006. – № 23. – P. 8163–8170
100. Seshan K. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques / K. Seshan 2002
101. Effects of annealing in zinc-vapor upon the electron spectrum formation of ZnSe(Te)-based scintillators / V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, K. [et al] Katrunov [et al.] // Funct. Mater. – 2002. – № 1. – P. 143 – 145
102. Thickness-dependent dispersion parameters, energy gap and nonlinear refractive index of ZnSe thin films / D. Prakash et al. // Mater. Res. Bull. – 2016. – P. 120–126
103. Europium incorporation dynamics and some physical investigations within ZnO sprayed thin films / O. Kamoun et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2016. – P. 8–16
104. On the thermal and optical properties of ZnSe and doped ZnSe crystals grown by PVT / N. Sankar, K. Ramachandran [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2003. – № 1–2. – P. 157–165
105. Shaaban E.R. Optical constants and fitted transmittance spectra of varies thickness of polycrystalline ZnSe thin films in terms of spectroscopic ellipsometry / E.R. Shaaban // J. Alloys Compd. – 2013. – P. 274–279
106. Influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and

- electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation / M.M.M. Ivashchenko et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2015. – P. 13–19
107. Structural and optical properties of copper enriched ZnSe thin films prepared by closed space sublimation technique / M. Arslan et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2013. – № 6. – P. 1797–1803
108. Effect of temperature and pH on structural, optical and electrical properties of Ni doped ZnSe nanoparticles / N. Priyadharsini et al. // *Optik (Stuttg.)*. – 2016. – № 19. – P. 7543–7549
109. Full characterization of $\text{Eu}(\text{OH})_3$ and Eu_2O_3 nanorods / J.G. Kang et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – P. 158–165
110. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A Theory and applications in inorganic chemistry 6th ed / K. Nakamoto 2009. – 432 P.
111. Synthesis of thermally evaporated ZnSe thin film at room temperature / T. Muhammad et al. // *Thin Solid Films.* – 2011. – № 18. – P. 5971–5977
112. Growth of ZnSe thin layers on different substrates and their structural consequences with bath temperature / A. Moses Ezhil Raj et al. // *Phys. B Condens. Matter.* – 2010. – № 10. – P. 2485–2491
113. Growth and characterization of CdS epilayers on (100)GaAs by atomic layer epitaxy / T. Tadokoro et al. // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – № 1–2. – P. 29–36
114. Optical nonlinearity and fast switching due to birefringence and mode coupling in CdS crystals / I. Broser et al. // *J. Cryst. Growth.* – 1992. – № 1–4. – P. 788–792
115. Production and luminescent properties of CdSe and CdS nanoparticle-polymer composites / A. V. Firth et al. // *J. Lumin.* – 2004. – № 3–4. – P. 163–172
116. Performance of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cells in conventional and concentrator applications / J.R. Tuttle et al. // *Proc. 1996 MRS Spring Symp.* – 1996. – P. 143–151

117. Thin film II-VI photovoltaics / T.L. Chu, S.S. Chu [et al.] // *Solid State Electron.* – 1995. – № 3. – P. 533–549
118. Lozada-Morales R. Photoluminescence in cubic and hexagonal CdS films / R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, G. Torres-Delgado // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – P. 562–566
119. Photoluminescence studies of CdS films grown by close-spaced vapor transport hot walls / C. Mejia-Garcia, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1999. – № 1999. – P. 3171–3174
120. Shirai K. Photoluminescence and Raman Scattering of Electrochemically Deposited CdS Films / K. Shirai, F. Goto, M. Ichimura // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1996. – № Part 2, No. 11B. – P. L1483–L1485
121. First principles study of rare earth doped in ZnTe used for CdTe solar cell back contact layer / X. Zhong-Qiu, L. Rong-Ping [et al.] // *Acta Phys. Sin.* – 2012. – № 1. – P. 017108
122. Ferromagnetism in ZnTe:Cr film grown on Si(100) / D. Soundararajan, P. Peranantham, D. Mangalaraj [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2011. – № 1. – P. 80–86
123. International Centre of Diffraction Data, USA, Card Number 000-41-1049 /
124. Ahmad-Bitar R.N. Photoluminescence spectra of doped and undoped CdS films prepared by spray pyrolysis / R.N. Ahmad-Bitar // *Microelectron.* 1998. ICM '98. Proc. Tenth Int. Conf. – 1998. – P. 127–130
125. Intrinsic-defect mechanism of crystal acoustoluminescence / I. V Ostrovskii [et al.] // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* – 1981. – P. 446
126. Photoluminescence from surface-capped CdS nanocrystals by selective excitation / S. Okamoto et al. // *Solid State Commun.* – 1998. – № 1. – P. 7–11
127. Post-growth annealing of CdS crystals grown by physical vapor transport / K.-T. Chen et al. // *J. Cryst. Growth.* – 1996. – № 1–4. – P. 731–735
128. Boyn R. Optical Absorption due to Intrinsic Defects in CdS Single Crystals / R. Boyn // *Phys. Status Solidi.* – 1968. – № 1. – P. 307–321

129. Malm H. Franck-Condon Effects in the Luminescence of CdS / H. Malm, R. Haering // *Can. J. Phys.* – 1971. – № 23. – P. 2970–2988
130. Optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method / K.J. Hong et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – № 1. – P. 19–26
131. Henry C.H. Optical studies of shallow acceptors in CdS and CdSe / C.H. Henry, K. Nassau, J.W. Shiever // *Phys. Rev. B.* – 1971. – № 8. – P. 2453–2463
132. Aven M. Physics and Chemistry of II-VI Compounds / M. Aven, J.S. Prener 1967. – 862 P.
133. Hopfield J.J. Fine structure and magneto-optic effects in the exciton spectrum of cadmium sulfide / J.J. Hopfield, D.G. Thomas // *Phys. Rev.* – 1961. – № 1. – P. 35–52
134. Study of defect levels in CdTe using thermoelectric effect spectroscopy / R. Soundararajan et al. // *J. Electron. Mater.* – 2006. – № 6. – P. 1333–1340
135. Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe General trends / E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1984. – № 6. – P. 3344–3354
136. Photoluminescence of defect-exciton complexes in II-VI compounds / R.E. Halsted, M. Aven [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1965. – № 3. – P. 64–65
137. Shallow donors in CdTe / J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1990. – № 17. – P. 12035–12046
138. Electrical properties of n-type CdTe / B. Segall, M.R. Lorenz, R.E. Halsted [et al.] // *Phys. Rev.* – 1963. – № 6. – P. 2471–2481
139. Low-temperature photoluminescence from bulk CdTe and $\text{Cd}_{0.967}\text{Zn}_{0.033}\text{Te}$ / J. Lee, N.C. Giles [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1995. – № 2. – P. 1191–1195
140. Photoluminescence and photoelectric properties of CdTe crystals doped with Er atoms / Y.P. Gnatenko, M.S. Furyer, A.P. Bukivskii [et al.] // *J. Lumin.* – 2015. – P. 258–261
141. Selected powder diffraction data for education training (Search manual and data cards) Published by the International Centre for diffraction data USA

1988 P432 /

142. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В. Б.М.М. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості / Б.М.М. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В. 2000. – 198 Р.
143. Defect-induced optical transitions in CdTe and Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te / R. Grill, J. Franc, P. Hlídek [et al.] // *Semicond. Sci. Technol.* – 2002
144. Influence of the growth conditions on the photoluminescence spectrum of CdTe polycrystalline films deposited by the close space vapor transport technique / J. Aguilar-Hernández et al. // *Thin Solid Films.* – 2003. – № 1–2. – Р. 132–134
145. Photoluminescence study of polycrystalline CdS/CdTe thin film solar cells / J. Van Gheluwe et al. // *Thin Solid Films.* – 2005. – Р. 264–268
146. Две серии полос «дислокационной» фотолюминесценции в кристаллах теллурида кадмия / Н.И. Тарбаев [et al.] // *Физика и техника полупроводников.* – 2006
147. Photoluminescence Characterisation of Ion Implanted CdTe / D.P. Halliday et al. // *MRS Proc.* – 2001. – Р. H1.8
148. Analysis of the 155 eV PL band of CdTe polycrystalline films / J. Aguilar-Hernández, M. Cárdenas-García, G. Contreras-Puente [et al.] // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2003. – № 1–3. – Р. 203–206
149. Микрофотолюминесценция нелегированного теллурида кадмия, полученного неравновесным методом прямого синтеза в потоке паров компонентов / В.В. Ушаков [et al.] // *Физика и техника полупроводников.* – 2006. – № 2. – Р. 140–143
150. Characterization of optical and electrical properties of CdTe:Yb co-doped with Ge / J. Franc, P. Horodyský, R. Grill [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – № 2. – Р. 384–388
151. The surface morphology, structural properties and chemical composition of Cd_{1-x}Zn_xTe polycrystalline thick films deposited by close spaced vacuum sublimation / Y.V. Znamenshchykov et al. // *Mater. Sci. Semicond. Process.*

- 2017. – № January. – P. 64–71
152. Electrical, structural and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick polycrystalline films / Y. V. Znamenshchikov, V. V. Kosyak, O.K. Kononov [et al.] // *Vacuum*. – 2018. – P. 270–278
 153. On the Thermal and Structural Properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ in the Range $0 < x < 0.3$ / M.E. Rodríguez, J.J. Alvarado-Gil, I. Delgadillo [et al.] // *Phys. Status Solidi Appl. Res.* – 1996. – № 1. – P. 67–72
 154. Jain M. II-VI Semiconductor Compounds / M. Jain 1993
 155. II-VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures / P. Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta [et al.] // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2005. – № 3 SPEC.ISS. – P. 283–291
 156. Structure of CdZnTe films on glass / S. Stolyarova, F. Edelman, A. Chack [et al.] // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – № 6
 157. Study of the correlation between structural and photoluminescence properties of CdSe thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Y.P.Y.P.P. Gnatenko, a. S.S. Opanasyuk, M.M.M. Ivashchenko [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2014. – № 1. – P. 663–668
 158. Localized excitons in II-VI semiconductor alloys: Density-of-states model and photoluminescence line-shape analysis / D. Ouadjaout, Y. Marfaing [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1990. – № 17. – P. 12096–12105
 159. Effect of disorder on exciton binding in semiconductor alloys / M.A. Kanehisa, R.J. Elliott [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1987. – № 5. – P. 2228–2236
 160. Influence of Cd vacancies on the photoluminescence of CdTe / J.M. Figueroa, F. Sánchez-Sinencio, J.G. Mendoza-Alvarez [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1986. – № 1. – P. 452–454
 161. Photoluminescence of high optical quality CdSe thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Y.P.P. Gnatenko, P.M.M. Bukivskij, I.O.O. Faryna [et al.] // *J. Lumin.* – 2014. – P. 174–177
 162. Foreword / R. Triboulet, P. Siffert [et al.] // *CdTe Relat. Compd. Physics, Defects, Hetero- Nano-structures, Cryst. Growth, Surfaces Appl.* – 2010

163. Eagles D.D.M. Optical absorption and recombination radiation in semiconductors due to transitions between hydrogen-like acceptor impurity levels and the conduction band / D.D.M. Eagles // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1960. – № 1–2. – P. 76–83
164. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1998. – № 4. – P. 2121–2126
165. 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.] // *J. Lumin.* – 2014. – P. 174–177
166. Composition dependence of structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xTe thick films obtained by the close-spaced sublimation / V. Kosyak, Y. Znamenshchikov, A. Čerškus [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2016. – P. 543–551
167. Polycrystalline Cd_{1-x}Zn_xTe thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente [et al.] // *Solid State Commun.* – 1991. – № 7. – P. 465–468
168. Optical phonons in Cd_{1-x}Zn_xTe / S. Perkowitz, L.S. Kim, Z.C. Feng [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1990. – № 2. – P. 1455–1457
169. 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. Raccach, J.P. Faurie [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1986. – № 6. – P. 3819–3822
170. Jain M.K. II-VI semiconductor compounds / M.K. Jain 1993. – 589 P.
171. Stress-induced Raman shifts of diamond and zincblende semicond.pdf / F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1972. – № 2. – P. 580
172. Optimization of CdS Buffer Layer for High Efficiency CIGS Solar Cells / D. Kim, Y.-J. Jang, H.-S. Jung [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2016. – № 5. – P. 5074–7
173. The large-area CdTe thin film for CdS/CdTe solar cell prepared by physical

- vapor deposition in medium pressure / R. Luo et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – P. 744–748
174. A numerical study on the prospects of high efficiency ultra thin $Zn_xCd_{1-x}S/CdTe$ solar cell / M.S. Hossain, N. Amin, M.A. Matin [et al.] // *Chalcogenide Lett.* – 2011. – № 3. – P. 263–272
 175. Effect of sintering aid ($CdCl_2$) on the optical and structural properties of $CdZnS$ screen-printed film / V. Kumar et al. // *Optik (Stuttg.)*. – 2014. – № 3. – P. 1209–1211
 176. Studies on solution-grown thin films of $Zn_xCd_{1-x}S$ / G.K. Padam, G.L. Malhotra, S.U.M. Rao [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1988. – № 3. – P. 770–774
 177. Influence of cadmium content on the microstructure characteristics of dip coated nanocrystalline $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 \leq x \leq 09$) and their heterojunction applications / N. Roushdy et al. // *Superlattices Microstruct.* – 2013. – P. 97–109
 178. Thin Films with Low Zn Content Prepared by Chemical Bath Deposition / C. Tian, J. Gao, W. Li [et al.] // *Int. J. Photoenergy.* – 2012. – P. 1–5
 179. Structural, optical and electrical properties of $CdZnS$ thin films / D. Patidar, N.S. Saxena, T.P. Sharma [et al.] // *J. Mod. Opt.* – 2008. – № 1. – P. 79–88
 180. Structural and Optical Properties of Thin Films of $Zn_xCd_{1-x}S$ / V. Kumar, V. Singh, S.K. Sharma [et al.] // *Opt. Mater. (Amst.)*. – 1998. – P. 29–34
 181. Singh J. *Optoelectronics: An Introduction to Materials and Devices* / J. Singh 1996
 182. Optical characteristics and composition of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ films obtained by the close spaced sublimation technique / V. V Kosyak, A.S. Opanasyuk, P. V Koval [et al.] // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2011. – № 2. – P. 48–58
 183. Development of Zn_2SnO_4 thin films deposited by spray pyrolysis method and their utility for NO_2 gas sensors at moderate operating temperature / V. V. Ganbavle et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2014. – P. 233–241
 184. Synthesis, structure, and photoluminescence of Zn_2SnO_4 single-crystal

- nanobelts and nanorings / J.X. Wang, S.S. Xie, H.J. Yuan [et al.] // *Solid State Commun.* – 2004. – № 7. – P. 435–440
185. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / T. Minami // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – № 4. – P. S35–S44
186. Ensemble of PD in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching / V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, I.Y. Protsenko [et al.] // *Funct. Mater.* – 2005. – № 4. – P. 797–806
187. Growth and characterization of axially periodic Zn_2SnO_4 (ZTO) nanostructures / J.X. Wang, S.S. Xie, Y. Gao [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – № 1–2. – P. 177–183
188. Oxygen-octahedra ferroelectrics I Theory of electro-optical and nonlinear optical effects / M. DiDomenico, S.H. Wemple [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1969. – № 2. – P. 720–734
189. Impact of metal contact on the performance of cupric oxide based thin film solar cells / S. Masudy-Panah, V. Kumar, C.C. Tan [et al.] 2013. – P. 378–380
190. Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells / T. Oku, R. Motoyoshi, K. Fujimoto [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2011. – № 11. – P. 1206–1211
191. Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF_2Cl gas / A. Rios-Flores, O. Arés, J. Camacho [et al.] // *Sol. Energy.* – 2012
192. Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices / R. Scheer, H.-W. Schock [et al.] 2011
193. Thin-film polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction / O.L. Lisitski et al. // *Semiconductors.* – 2009. – № 6. – P. 765–767
194. Model of the formation of a polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction / S.R. Adilov, M.E. Kumeikov, S.E. Kumeikov [et al.] // *Semiconductors.* – 2013. – № 5. – P. 655–656

195. Current Status and Future Prospects of Copper Oxide Heterojunction Solar Cells / T. Wong et al. // *Materials (Basel)*. – 2016. – № 4. – P. 271
196. Luque A. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / A. Luque, S. Hegedus // *Handb. Photovolt. Sci. Eng.* – 2011
197. Scheer R. Introduction / R. Scheer, H. Schock // *Chalcogenide Photovoltaics*. – 2011. – P. 1–8
198. Оптичні та рекомбінаційні втрати у тонкоплівкових сонячних елементах на основні гетеропереходів n-ZnS(n-CdS) / p-CdTe із струмознімальними контактами ITO та ZnO / O.A. Dobrozhan, A.S. Opanasyuk, V.V. Grynenko [et al.] // *J. nano- Electron. Phys.* – 2014. – № 4. – P. 04035-1-04035-8
199. Kasap S.O. Optoelectronics and photonics : principles and practices / S.O. Kasap 2001. – 340 P.
200. Adachi S. Handbook of Physical Properties of Semiconductors / S. Adachi 2004. – 472 P.
201. Limitations on thickness of absorber layer in CdS/CdTe solar cells / T.I. Mykytyuk, V.Y. Roshko, L.A. Kosyachenko [et al.] // *Acta Phys. Pol. A.* – 2012. – № 6. – P. 1073–1076
202. Kosyachenko L.A. Problems of efficiency of photoelectric conversion in thin-film CdS/CdTe solar cells / L.A. Kosyachenko // *Semiconductors*. – 2006. – № 6. – P. 710–727
203. The influence of optical and recombination losses on the efficiency of thin-film solar cells with a copper oxide absorber layer / O. V. Diachenko, O.A. Dobrozhan, A.S. Opanasyuk [et al.] // *Superlattices Microstruct.* – 2018. – № June. – P. 476–485
204. Balkanski M. Semiconductor physics and applications / M. Balkanski, R.F. (Richard F. Wallis 2000. – 487 P.
205. Ito K. An Overview of CZTS-Based Thin-Film Solar Cells / K. Ito // *Copp. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. Cells*. – 2015. – P. 1–41