

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Мазур Тетяна Михайлівна

УДК 539.2: 536.421.1

ДИСЕРТАЦІЯ

ДЕФЕКТНА ПІДСИСТЕМА, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕЗДОМІШКОВИХ І ЛЕГОВАНИХ ПЛІВОК КАДМІЙ Телуриду

10 – Природничі науки

104 – фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня
доктор філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Т.М. Мазур

Науковий керівник:
Прокопів Володимир Васильович,
кандидат фізико-математичних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Мазур Т.М. Дефектна підсистема, оптичні та електричні властивості бездомішкових і легованих плівок кадмій телуриду. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія. - ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2021.

На основі проведених експериментальних досліджень та відповідних теоретичних розрахунків виконано аналіз впливу парофазної технології тонких плівок на основі кадмій телуриду на формування системи дефектів, яка визначає комплекс їх структурних, електричних та оптичних властивостей для практичного застосування у якості матеріалів для систем оптоелектроніки та фотоелектричного перетворення енергії.

У першому розділі авторка виконала огляд літературних джерел щодо сучасного стану розвитку досліджень напівпровідників на основі CdTe для фотоелектричного перетворення енергії та визначила основні напрямки їх розвитку. Зокрема, акцентовано увагу на прикладних аспектах застосування таких матеріалів й окреслено вимоги до них. Проведено огляд робіт щодо вивчення особливостей P - T - x діаграм фазової рівноваги у системі Cd–Te, проаналізовано значення констант рівноваги, які дають змогу встановити температурні режими випаровування бінарної сполуки. Розглянуто кристалічну структуру, фізико-хімічні, термодинамічні властивості кадмій телуриду. Виконано аналіз енергетичних та оптичних характеристик кадмію телуриду. Основний акцент в огляді зроблено на методах формування та моделях опису системи дефектів у бездомішковому та легованому кадмію телуриді.

У другому розділі дисертації наведено загальні принципи використовуваних у роботі методів синтезу бінарного CdTe (ізотермічний відпал, двотемпературний відпал), контролю відхилення від стехіометрії та осадження з парової фази: метод «гарячої стінки» та метод відкритого випаровування у вакуумі. Вказано на технологічні особливості

використовуваних установок. Детально описано методику формування наноструктурованих поверхневих шарів легуванням із водних розчинів та отримання шарів p -CdTe. Визначено технологічні фактори, які впливають на структурні, електричні та оптичні властивості таких шарів. Наведено перелік використовуваних методів контролю якості плівок (хімічний та фазовий склад, морфологія поверхні та мікротвердість тонких плівок на основі CdTe) та опис відповідного обладнання: атомно-силової та електронної скануючої мікроскопії, профілометра, інтерферометра. Виконано аналіз оптичних та спектральних методів дослідження, наведено опис застосовуваних у роботі спектральної установки для вивчення оптичного поглинання, оптичного відбивання, модулятора оптичного випромінювання, установки для дослідження λ -модульованих оптичних спектрів, установки для вимірювання спектрів фотолюмінесценції, дифракційного монохроматора, фотопомножувача. Особливості вимірювання електричних параметрів тонких плівок CdTe досліджено за допомогою функціональної установки автоматизованих вимірювань фотоелектричних параметрів імпедансних напівпровідникових плівок, а також наведено перелік використовуваного програмного забезпечення для обробки отриманих експериментальних даних.

У третьому розділі виконано аналіз кристалічної структури кристалів і плівок CdTe та запропоновано квазіхімічні рівняння нестехіометричних плівок кадмій телуриду. На основі використання квазіхімічних рівнянь визначено залежності рівноважної концентрації переважаючих власних атомних дефектів від парціального тиску пари кадмію і температури відпалу. Виконано аналіз поведінки домінуючих власних точкових дефектів у плівках кадмій телуриду та їх експериментального підтвердження методами фотолюмінесценції. Досліджено оптичні та електричні властивості плівок CdTe. Проведено серію тестових вимірювань імпедансних зразків. Проаналізовано фоточутливість плівок CdTe, яка є ефективним параметром у визначенні фотопровідності. Також розглянуто перспективи застосування тонкоплівкових гетероструктур CdTe в сонячній енергетиці.

Дефектну структуру матеріалу вивчали шляхом моделювання з використанням системи рівнянь квазіхімічних реакцій. Значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe розраховували теоретично. Константи реакцій утворення нейтральних дефектів $K_{Te_2,V}$ і $K_{Cd,V}$ розраховували методом термодинамічних потенціалів, константи реакцій йонізації K_a , K'_a , K_b , K'_b та збудження власної провідності K_i розраховували використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників.

Показано, що у результаті температурного відпалу плівок CdTe спостерігається достатньо інтенсивна фотолюмінесценція, яка не спостерігалася у вихідних зразках. Поява інтенсивної люмінесценції після термічного впливу вказує на істотне зменшення ролі безвипромінювальних процесів за участю поверхневих дефектів. Тому такий результат є важливим для отримання детекторів різного роду, оскільки в них будуть зменшуватися поверхневі струми втрат і рівень шумів та істотно (на ~ 2 порядки) зростати фоточутливість.

Розроблено метод відпалу на повітрі підкладок халькогенідів кадмію (CdTe, CdSe і CdS), який дозволяє отримувати на їх поверхні характерну для наноструктур зернистість. Атомно-силове мікроскопічне дослідження виявило дрібні пірамідальні елементи із латеральними розмірами 10-50 нм, які можуть об'єднуватися в більші з розмірами 100-300 нм. Показано, що після відпалу поверхня суттєво змінює свою морфологію внаслідок утворення таких пірамідок. Така зміна характеру поверхні CdTe, CdSe і CdS обумовлює можливість істотної модифікації властивостей матеріалу. Дослідження оптичного пропускання показали динаміку його величини в крайовій області. Так, для випадку CdTe встановлено, що відпал зумовлює зміщення положення максимуму дослідженого диференціального спектру пропускання до $\sim 1,3$ еВ. При цьому, на диференціальних кривих оптичного відбивання R'_ω положення максимуму не змінюється. У випадку CdSe і CdS спостерігаються аналогічні зміни спектрів.

Четвертий розділ присвячений аналізу дефектної структури плівок внаслідок хімічного легування Li та Ca, а також легуванням O за допомогою термічних методів. Ca, як елемент II групи, відіграє в кадмій телуридї роль

ізовалентної домішки, яка, на відміну від звичайної домішки типу Li, не завжди утворює локальні рівні в забороненій зоні напівпровідника, проте може стимулювати генерацію власних точкових дефектів донорного або акцепторного типу. Для легування базовими підкладками служили пластинки розміром $4 \times 4 \times 1$ мм³, які вирізали з об'ємного кристалу CdTe. В результаті кип'ятіння підкладок у водяних суспензіях LiNO₃ і Ca(NO₃)₂ їх поверхневі шари змінюють електронну провідність на діркову, що підтверджується поведінкою термо-ЕРС. Після припинення процесу дифузії, який тривав 15 хв., 30 хв., 45 хв., 60 хв. зразки 3-5 разів ретельно промивали в кип'ячій дистильованій воді для видалення залишків солей. Розрахункові значення енергії йонізації з урахуванням сильної компенсації становлять 120 меВ для шарів CdTe:Li та (100 – 175) меВ для шарів CdTe:Ca, відповідно.

Для якісного опису процесів дефектоутворення у кристалічних структурах проведено кристалоквазіхімічний аналіз кадмій телуриду, легуваного Ca та Li.

Досліджено електричні властивості шарів, утворених легуванням поверхні кристалу CdTe домішками Ca та Li. Встановлено, що розрахований коефіцієнт дифузії для йонів Li виявився більш ніж у тричі вищий, ніж для йонів Ca, оскільки йонний радіус Li значно менший (76 пм проти 99 пм для Ca). Розрахована питома електропровідність поверхневого шару *n*-типу, при однакових концентраціях легуючої домішки і часах витримки, виявилася вищою більш ніж на порядок. Це дозволило зменшити загальний опір в 10-20 разів при переході від легування Ca до легування Li.

Показано формування поверхнево-бар'єрних структур на базі підкладок CdTe:Li і CdTe:O, які мають набагато більшу висоту потенціального бар'єру в порівнянні з еталонними (бездомішковими) матеріалами.

Оцінено концентрацію вільних дірок в дифузійних шарах при кімнатних температурах, приймаючи товщину $d=10$ мкм для зразків обох типів. Виявлено, що концентрація дірок в отриманих шарах знаходиться в межах $(5-50) \cdot 10^{15}$ см⁻³. Це доволі високі значення, беручи до уваги аномально низьку (~400 К) температуру легування.

Окремий інтерес викликають підкладки CdTe:O, у яких за певних умов відпалу утворюється поверхнева наноструктура. Такі шари формували методами термічного відпалу на повітрі. Поверхня зразків CdTe:O характеризується зернистою структурою з латеральними розмірами зерен 10-50 нм, які можуть об'єднуватися у більші (100-500 нм) субзерна. Кожна із цих груп зерен відіграє свою роль у формуванні фізичних властивостей поверхні підкладок CdTe:O і поверхнево-бар'єрних структур на їх основі. Потужність сонячного випромінювання для таких структур склала 69 мВт/см².

У п'ятому розділі досліджено оптичні властивості та фотолюмінесценцію бездомішкового CdTe та легованих приповерхневих шарів на його основі. Оптичні властивості базового матеріалу CdTe визначали із досліджень оптичного пропускання T_ω і відбивання R_ω . Пропускання характеризується типовим спектральним розподілом в області енергій фотонів $\hbar\omega = 1-1,55$ еВ. Монотонний характер залежності вказує на відсутність неконтрольованих домішок, які можуть бути внесені при вирощуванні. Разом з тим, у діапазоні $\hbar\omega \geq 1,55$ еВ спостерігається різкий спад інтенсивності пропускання, характер якого властивий довгохвильовому краю поглинання.

Досліджувались електричні, оптичні та люмінесцентні властивості нелегованого CdTe і спеціально легованих поверхневих шарів CdTe:Ca, CaTe:Li. Оптичні процеси поглинання, відбивання і люмінесценції вивчалися на універсальній оптичній установці, яка дозволяла проводити вимірювання як за класичною методикою, так і з використанням методу λ -модуляції. Легування підкладок CdTe ізовалентною домішкою Ca не впливало на характер залежностей кривих оптичного поглинання. Легування CdTe ізовалентною домішкою Ca обумовлює формування інтенсивної фотолюмінесценції. Оцінка її квантової ефективності дозволила визначити величину $\eta \sim 8-10\%$ при 300 К. Слід зазначити, що для нелегованого матеріалу вона не спостерігалась навіть при 77 К. За літературними даними ж, при можливому легуванні іншими типами домішок отримували максимальне значення у межах 0,05-0,1%.

Внаслідок легування кадмію телуриду у водному розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ спостерігалось утворення p -типу провідності поверхневого шару. Дослідження електричних характеристик омичних контактів показало відповідну лінійну залежність струму при зміні напруги і симетричність прямої та оберненої віток, що вказує на перспективність запропонованої технології отримання легованих ізовалентною домішкою шарів при виготовленні приладів твердотільної електроніки на основі CdTe .

Легування CdTe домішкою Li методом дифузії визначає можливість отримання високоефективного крайового випромінювання з $\eta = 12\%$. Люмінесценція у крайовій області формується міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду і домінуючою рекомбінацією за участю утворених літій центрів Li_{Cd} . Легування ж дозволяє отримувати шари $\text{CdTe}:\text{Li}$ високої якості і при цьому ніяк не впливати на властивості базових кристалів CdTe . Визначено технологічні режими легування, які дозволяють отримати інверсію типу провідності з n -типу на p -тип.

Проаналізовано поверхнево-бар'єрні діоди на основі підкладок CdTe , $\text{CdTe}:\text{Li}$ та $\text{CdTe}:\text{O}$. Встановлено, що модифікація підкладок призводить до збільшення ефективності сонячних елементів, причому найбільша спостерігається для поверхнево-бар'єрних діодів з квантово-розмірною поверхнею: $\eta(\text{CdTe}) = 5\%$, $\eta(\text{CdTe}:\text{Li}) = 9\%$, $\eta(\text{CdTe}:\text{O}) = 13\%$. Досліджено, що швидкість поверхневої рекомбінації в діодах, виготовлених на підкладках $\text{CdTe}:\text{O}$, на один і два порядки менше, ніж в структурах на базі $\text{CdTe}:\text{Li}$ та CdTe . Також досліджено, що інтенсивність I_{ph} фотолюмінесценції в ряді підкладок CdTe , $\text{CdTe}:\text{Li}$, $\text{CdTe}:\text{O}$ зменшується майже на три порядки. При цьому, ефективність крайової смуги випромінювання підкладок $\text{CdTe}:\text{O}$ при 300 К сягає кілька десятків відсотка.

Ключові слова: тонкі плівки CdTe , система дефектів, легування, поверхневий шар, оптичні властивості, фотолюмінесценція, фотоелектричні властивості.

SUMMARY

Mazur T.M. Defective subsystem, optical and electrical properties of impurity-free and doped cadmium telluride films. - Manuscript.

PhD thesis in specialty 104 - Physics and astronomy. - Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2021.

Based on experimental studies and relevant theoretical calculations, the analysis of the influence of cadmium telluride thin film vapor technology on the formation of a system of defects, which determines the complex of their structural, electrical and optical properties for practical use as materials for optoelectronics and photoelectric energy conversion.

In the first section, the author reviewed the literature on the current state of development of research on semiconductors based on CdTe for photoelectric energy conversion and identified the main directions of such research. In particular, attention is focused on the applied aspects of the use of such materials and outlined the requirements for them. A review of works on studying the features of *P-T-X* phase equilibrium diagrams in the Cd-Te system is carried out, the values of equilibrium constants are analyzed, which make it possible to establish the temperature regimes of evaporation of a binary compound. The crystal structure, physicochemical, thermodynamic properties of cadmium telluride are considered. The analysis of energy and optical characteristics of cadmium telluride is performed. The main emphasis in the review is made on the methods of formation and models of description of the system of defects in impurity-free and doped cadmium telluride.

In the second section of the dissertation, the general principles of the methods used in the work of synthesis of binary CdTe (isothermal annealing, two-temperature annealing), control of deviation from stoichiometry and deposition from the vapor phase are given: the "hot wall" method and the method of open evaporation in vacuum. The technological features of the used installations are specified. The method of forming nanostructured surface layers by doping from aqueous solutions and the preparation of *p*-CdTe layers is described detail. Technological factors that affect the structural, electrical and optical properties of such layers are identified. The list of used

methods of film quality control (chemical and phase compositions, morphology of the surface and microhardness of thin films based on CdTe) and the description of the corresponding equipment are given: atomic force and electron scanning microscopy, profilometer, interferometer. As for optical and spectral research methods, a description is given of the spectral setup used in this work to study optical absorption, optical reflection, an optical radiation modulator, a setup for studying λ -modulated optical spectra, a setup for measuring photoluminescence spectra, a diffraction monochromator and a photomultiplier. The features of measuring the electrical parameters of CdTe thin films are shown on the functional block diagram of the installation for automated measurements of the photoelectric parameters of impedance semiconductor films, as well as a list of software used for processing the obtained experimental data.

In the third section, the analysis of the crystal structure of crystals and films of CdTe and the quasi-chemical equations of nonstoichiometric cadmium telluride films are proposed. Based on the use of quasi-chemical equations, the dependence of the equilibrium concentration of superior intrinsic atomic defects on the partial pressure of cadmium vapor and the annealing temperature is determined. The analysis of the behavior of dominant intrinsic point defects in cadmium telluride films and their experimental confirmation by photoluminescence methods is performed. A series of test measurements of impedance samples was carried out. The photosensitivity of CdTe films, which is an effective parameter in determining the photoconductivity, has been investigated. The application of thin-film CdTe heterostructures in solar energy is also considered.

The defective structure of the material was studied by modeling using a system of equations of quasi-chemical reactions. The values of the equilibrium constants of quasi-chemical reactions K_{Te_2V} and $K_{Cd,V}$ of defect formation in CdTe were calculated theoretically. The reaction constants of the formation of neutral defects and were calculated by the method of thermodynamic potentials, the constants of the ionization reactions K_a , K'_a , K_b , K'_b , and the excitation of the intrinsic conductivity K_i were calculated using the band theory of nondegenerate semiconductors.

It was obtained that as a result of temperature annealing of CdTe films, a sufficiently intense photoluminescence was observed, which was not present in the initial samples. The appearance of intense luminescence after heat treatment indicates a significant reduction in the role of non-radiative processes involving surface defects. Therefore, this result is important for obtaining detectors of various kinds, because they will reduce the surface currents of losses and noise levels and significantly (by ~ 2 orders of magnitude) increase photosensitivity.

The method of annealing of cadmium chalcogenide substrates (CdTe, CdSe and CdS) in air is developed, which allows to obtain grain size characteristic of nanostructures on their surface. Atomic force microscopy study revealed small pyramidal elements with lateral sizes of 10-50 nm, which can be combined into larger ones with sizes of 100-300 nm. It is shown that after annealing the surface significantly changes its morphology due to the formation of such pyramids. This change in the nature of the surface of CdTe, CdSe and CdS causes a significant change in the properties of the material. Optical transmission studies have shown a change in its magnitude in the edge region. Thus, for the case of CdTe, it is shown that annealing causes a shift in the position of the maximum of the investigated differential transmission spectrum to ~ 1.3 eV. In this case, the position of the maximum does not change on the differential curves of optical reflection R'_ω . In the case of the studied CdSe and CdS, similar changes in the spectra are observed.

The fourth section is devoted to the analysis of the defective structure of films due to chemical doping of Li and Ca, as well as the doping of O using thermal methods. Ca, being an element of group II, it plays the role of an isovalent impurity in cadmium telluride, which, unlike ordinary Li-type impurities, does not always form local levels in the semiconductor band gap, but can stimulate the generation of donor or acceptor-type point defects. For doping, the base substrates were plates with a size of $4 \times 4 \times 1$ mm³, which were cut from a three-dimensional CdTe crystal. As a result of boiling the substrates in aqueous suspensions of LiNO₃ and Ca(NO₃)₂, their surface layers change the electronic conductivity to a hole, which is confirmed by a change in the sign of thermo-EMF. After the end of the diffusion process, which lasted 15

minutes, 30 minutes, 45 minutes, 60 minutes, the samples were thoroughly washed 3-5 times in boiling distilled water to remove residual salts. The calculated values of ionization energy, taking into account the strong compensation, are 120 meV for the CdTe:Li layers and (100 - 175) meV for the CdTe:Ca layers, respectively.

For a qualitative description of defect formation in crystal structures, a crystal quasi-chemical analysis of cadmium telluride doped with Ca and Li was carried out.

The electrical properties of the layers formed by doping the surface of the CdTe crystal with Ca and Li impurities are investigated. It was found that the calculated diffusion coefficient for Li ions turned out to be more than three times higher than for Ca ions, since the ionic radius of Li is much smaller (76 pm versus 99 pm for Ca). The calculated specific electrical conductivity of the *n*-type surface layer at the same dopant concentrations and exposure times turned out to be more than an order of magnitude higher. This made it possible to reduce the total resistance by a factor of 10-20 when going from doping with Ca to doping with Li.

The formation of surface barrier structures based on CdTe:Li and CdTe:O substrates, which have a much higher potential barrier height compared to the reference (impurity) materials, is shown.

The concentration of free holes in the diffusion layers at room temperature was estimated, assuming a thickness $d = 10 \mu\text{m}$ for samples of both types. It is obtained that the concentration of holes in the obtained layers is in the range $(5-50) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. These are quite high values, taking into account the abnormally low ($\sim 400 \text{ K}$) doping temperature.

Of particular interest are CdTe:O substrates, in which a surface nanostructure is formed under certain annealing conditions. Such layers were formed by thermal annealing in air. The surface of CdTe:O samples is characterized by a granular structure with lateral grain sizes of (10-50) nm, which can be combined into larger (100-500) nm subgrains. Each of these groups of grains plays a role in shaping the physical properties of the surface of CdTe:O and surface barrier structures based on them. The power of solar radiation for such structures was $69 \text{ mW} / \text{cm}^2$.

In the fifth section, the optical properties and photoluminescence of pure CdTe and doped near-surface layers based on it are investigated. The optical properties of the base material CdTe were determined from studies of the optical transmission of T_ω and the reflection of R_ω . The transmission is characterized by a typical spectral distribution in the region of photon energies $\hbar\omega = 1-1.55$ eV. The monotonous nature of the dependence indicates the absence of uncontrolled impurities that can be introduced during cultivation. At the same time, in the range $\hbar\omega \geq 1.55$ eV there is a sharp decrease in the transmission intensity, the nature of which is characteristic of the long-wavelength absorption edge.

The electrical, optical and luminescent properties of undoped CdTe and specially doped surface layers of CdTe:Ca, CdTe:Li were studied. The optical processes of absorption, reflection and luminescence were studied on a universal optical installation, which allowed measurements to be performed both by the classical method and using the method of λ -modulation. Doping of CdTe substrates with an isovalent impurity Ca does not affect the nature of the dependences of the optical absorption curves. Doping CdTe with an isovalent impurity Ca causes the formation of intense photoluminescence. Evaluation of its quantum efficiency allowed to determine the value of $\eta \sim 8-10\%$ at 300 K. It should be noted that for undoped material it was not observed even at 77 K. According to the literature, with possible doping with other types of impurities received a maximum value of 0.05-0.1%.

Due to the doping of cadmium telluride in an aqueous solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ the formation of p-type conductivity of the surface layer was observed. A study of the electrical characteristics of ohmic contacts showed a corresponding linear dependence of the current with a change in voltage and the symmetry of the forward and reverse branches, which indicates that the proposed technology for obtaining layers doped with an isovalent impurity is promising in the manufacture of solid-state electronics devices based on CdTe.

Doping of CdTe with Li impurity by the diffusion method determines the possibility of obtaining highly efficient edge radiation with $\eta = 12\%$. Luminescence in the edge region is formed by interband recombination of free charge carriers and

dominant recombination with the participation of Li_{Cd} centers formed by lithium. Doping, on the other hand, makes it possible to obtain high quality CdTe:Li layers without affecting the properties of the basic CdTe crystals. The technological modes of doping are determined, which make it possible to obtain an inversion of the conductivity type from n -type to p -type.

Surface-barrier diodes based on CdTe, CdTe:Li and CdTe:O substrates are analyzed. It was found that the modification of substrates leads to an increase in the efficiency of solar cells, and the highest is observed for surface-barrier diodes with a quantum-well surface: η (CdTe) = 5%, η (CdTe:Li) = 9%, η (CdTe:O) = 13%. It was investigated that the rate of surface recombination in diodes fabricated on CdTe:O substrates is one and two orders of magnitude lower than in structures based on CdTe:Li and CdTe and also that the photoluminescence intensity I_{ph} in a number of substrates CdTe, CdTe:Li, CdTe:O decreases by almost three orders of magnitude. In this case, the efficiency of the edge emission band of CdTe:O substrates at 300 K reaches several tenths of a percent.

Keywords: CdTe thin films, defect subsystem, doping, surface layer, optical properties, photoluminescence, photoelectric properties.

Список основних публікацій за темою дисертації

1. Прокопів В.В., Горічок, І.В., Пилипонюк М.С., Бойчук В.М., Матеїк Г.Д., Мазур Т.М. Енергії заміщення аніонів та катіонів у кадмій та цинк телуридах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 4. С. 504-506. DOI: 10.15330/pcss.17.4.504-506. (фахове видання).
2. Mazur T.M., Makhniy V.P., Prokopiv V.V., Slyotov M.M. Thermal annealing effect on optical properties of the cadmium telluride films. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No 5. P. 05047. DOI: [http://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05047](http://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05047). (фахове видання, Scopus).
3. Prokopiv V.V., Nykyruy L.I., Voznyak O.M., Dzundza B.S., Horichok I.V., Yavorskyi Ya.S., Matkivskyi O.M., Mazur T.M. The Thermoelectric Solar Generator. *Physics and chemistry of solid state*. 2017. Vol. 18, No 3. P. 372-376. DOI: 10.15330/pcss.18.3.372-375. (фахове видання, WoS).
4. Makhniy V.P., Mazur T.M., Berezovsky M.M., Kinzerska O.V., Prokopiv V.V. Hole Conductivity of Thin Layers of Cadmium Telluride with Li and Ca Impurities. *Physics and chemistry of solid state*. 2018. Vol. 19, No 4. P. 313-315. DOI: 10.15330/pcss.19.4.313-315. (фахове видання, WoS).
5. Mazur T., Prokopiv V., Turovska L. Quasi-chemistry of intrinsic point defects in cadmium telluride thin films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. 671(1). P. 85-89. DOI: 10.1080/15421406.2018.1542088. (Scopus).
6. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Yurchyshyn L.D. Automation of measurements of photoelectric parameters of high-impedance semiconductor films. *Physics and chemistry of solid state*. 2018. Vol. 19, No 4. P. 363-367. DOI: 10.15330/pcss.19.4.363-367. (фахове видання, WoS).
7. Prokopiv V.V., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Mazur T.M., Turovska L.V., Matkivskyi O.M., Deychakivskyi M.V. Electrical properties of CdTe<Ca> thin layers. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. Vol. 20, No 4. P. 372-375. DOI: 10.15330/pcss.20.4.372-375. (фахове видання, WoS).

8. Mazur M.P., Dzundza B.S., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Method of research of photoelectric parameters of high impedance semiconductor films. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2019. Vol. 3, No. 1. P. 30-36.
9. Makhniy V. P., Berezovskiy M. M., Kinzerska O. V., Mazur M. P., Mazur T. M., Prokopiv V. V. Prospects of using surface and barrier CdTe-diodes in solar energy. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2019. Vol. 16, No. 2. P. 32-42. DOI: 10.18524/1815-7459.2019.2.171227. (фахове видання).
10. Mazur T.M., Prokopiv V.V., Slyotov M.M., Mazur M.P., Kinzerska O.V., Slyotov O.M. Optical properties of CdTe doped Ca. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, No. 1. P. 52-56. DOI: 10.15330/pcss.21.1.52-56. (фахове видання, Scopus, WoS).
11. Prokopiv V.V., Dzundza B.S., Sharyn S.V., Mazur T.M., Turovska L.V., Matkivskiy O.M. Electrical Properties of Cadmium Telluride Thin Films Doped with Calcium and Lithium. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, No. 2. P. 232-237. DOI: 10.15330/pcss.21.2.232-237. (фахове видання, Scopus, WoS).

Список додаткових публікацій за темою дисертації

12. Prokopiv V., Horichok I., Mazur T., Matkivsky O., Turovska L. Thermoelectric materials based on samples of microdispersed PbTe and CdTe. *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP - 2018)* (Zatoka, Odesa Region, 9-14 September 2018). Zatoka, Odesa Region, 2018. P. 01SPN57-1 - 01SPN57-4. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915357 (Scopus, WoS).
13. Dzundza, B., Kostyuk, O., & Mazur, T. Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)* (Kyiv, 16-18 April 2019). Kyiv, 2019. P. 635-639. IEEE DOI: 10.1109/ELNANO.2019.8783544 (Scopus).

14. Mazur T., Slyotov M., Mazur M., Prokopiv V., Kinzerska O., Slyotov O. Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 35, No. 4. P. 621-625. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.112. (Scopus, WoS).
15. Mazur T.M., Makhniy V.P., Prokopiv V.V., Slyotov M.M. Effect of Thermal Annealing on the Optical Properties of Thin Films of Cadmium Telluride. *XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 125.
16. Прокопів В., Никируй Л., Мазур Т., Яворський Р., Малярська І. Механізми формування дефектної підсистеми у парофазних конденсатах кадмій телуриду. *II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017*: матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 299-300.
17. Мазур Т.М., Прокопів В.В., Горічок І.В., Туровська Л.В. Квазіхімічна модель власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду. *V Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*: матеріали конф. (Кременчук, 17-19 травня 2018 р.). Кременчук, 2018. С. 94-95.
18. Mazur T., Prokopiv V., Turovska L. Quasi-chemistry of owned point defects in thin films of cadmium telluride. *XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 21 - 25 May 2018). Ivano-Frankivsk, 2018. P. 48.
19. Мазур Т., Прокопів В., Туровська Л. Квазіхімічний метод розрахунку власних точкових дефектів у тонких плівках телуриду кадмію. *8-ма Міжнародна науково-технічна конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-8)*: матеріали конф. (Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р.). Одеса, 2018. С. 157.

20. Maliarska I., Mazur T., Turovska L., Prokopiv V. Investigation of defect formation in thin films of cadmium telluride. *XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków: materials of conf.* (Rzeszow, Poland, 7-8 VI 2018). Rzeszow, Poland, 2018. P. 20.
21. Mazur T.M., Prokopiv V.V., Slyotov M.M., Slyotov O.M. Properties of fuels and quantum-dimensional structures based on CdTe. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018)": materials of conf.* (Kyiv, 27-30 August 2018). Kyiv, 2018. P. 728.
22. Прокопів В.В., Мазур Т.М., Гасюк І.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Яворський Я.С. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe. "VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників" (УНКФН-8): матеріали конф. (Ужгород, 2-4 жовтня 2018 р.). Ужгород, 2018. С. 412-413.
23. Мазур Т.М, Прокопів В.В, Дзундза Б.С, Туровська Л.В. Точкові дефекти у тонких плівках CdTe. *V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»:* матеріали конф. (Луцьк, 25-26 жовтня 2018 р.). Луцьк, 2018. С.42-43.
24. Мазур Т.М., Прокопів В.В., Сльотов М.М., Сльотов О.М. Властивості плівок та квантово-розмірних структур на основі CdTe. *III Всеукраїнська науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" MEICS-2018:* матеріали конф. (Дніпро, 21-23 листопада 2018 р.). Дніпро, 2018. С. 211-212.
25. Mazur M.P., Dzundza B.S., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Automated complex for research of semiconductor materials of solar power of the second generation. *III International Scientific-Technical Conference "Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering":* materials of conf. (Kielce, Poland, 7-9 February 2019). Kielce, Poland, 2019. P. 33.
26. Makhnii V.P., Mazur M.P., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Prospects of using surface-barrier CdTe-diodes in solar energy. *III International Scientific-Technical Conference "Actual problems of renewable power engineering, construction and*

- environmental engineering*”: materials of conf. (Kielce, Poland, 7-9 February 2019). Kielce, Poland, 2019. P. 34.
27. Mazur T.M. Own Point Defects in Cadmium Telluride Thin Films. *XVII International Freik Conference “Physics and Technology of thin films and Nanosystems”*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 82.
28. Mazur T.M., Makhniy V.P., Berezovsky M.M., Kinzerska O.V., Mazur M.P. Analysis of Methods of Obtaining CdTe Layers with Preper-Defective Hole Conductivity. *XVII International Freik Conference “Physics and Technology of thin films and Nanosystems”*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 159.
29. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Turovska L.V., Yavorskyi Ya. S. Photosensitivity of Polycrystalline Films of Cadmium Telluride. *XVII International Freik Conference “Physics and Technology of thin films and Nanosystems”*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 241.
30. Mazur T.M., Mazur M.P., Makhniy V.P., Berezovskiy M.M., Kinzerska O.V., Slyotov M.M. Optical properties of cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure. *The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019)”*: materials of conf. (Lviv, 27-30 August 2019). Lviv, 2019. P. 452.
31. Мазур Т., Мазур М. Тонкоплівкові гетероструктури CdTe в сонячній енергетиці. *IV Всеукраїнська науково-практична конференція “Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем” MEICS-2019*: матеріали конф. (Дніпро, 27-29 листопада 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 225-227.
32. Mazur T., Mazur M. Use of *n*-CdTe Single-crystal substrates in solar power engineering. *IV International Scientific-Technical Conference “Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering”*:

- materials of conf. (Kielce, Poland, 6-8 February 2020). Kielce, Poland, 2020. P. 131.
33. Prokopiv V., Mazur T., Dzundza B., Matkivskiy O. Electrical properties of thin layers of CdTe obtained by chemical obtained alloying with calcium ions. *IV International Scientific-Technical Conference "Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering"*: materials of conf. (Kielce, Poland, 6-8 February 2020). Kielce, Poland, 2020. P. 141.
34. Mazur T., Dzundza B., Prokopiv V. Electrical properties of thin films CdTe doped Ca and Li. *XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12)*: materials of conf. (Kamianets-Podilskyi, 1-5 June 2020). Kamianets-Podilskyi, 2020. P. 61.
35. Mazur T., Slyotov M., Kinzerska O., Prokopiv V. Optical properties of CdTe doped Li. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)"*: materials of conf. (Lviv, 26-29 August 2020). Lviv, 2020. P. 392.
36. Mazur T., Slyotov M., Prokopiv V. Optical properties of thin films CdTe doped Ca. *1st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020)*: materials of conf. (Lviv, 20-23 September 2020). Lviv, 2020. P. 18.

Патент

37. Спосіб отримання шарів телуриду кадмію з дірковою провідністю: Заявн.: Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Україна. № и 2019 02327; заявл. 11.03.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16/2019. 2 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	23
ВСТУП	24
1. Розділ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК КАДМІЮ ТЕЛУРИДУ.....	33
1.1. Вимоги до CdTe для застосування у якості тонкоплівкових сонячних елементів	33
1.2. Рівноважні фазові діаграми бінарної системи Cd-Te та її фізико-хімічні властивості	41
1.3. Електричні та оптичні характеристики CdTe	48
1.4. Прикладне застосування тонких плівок кадмію телуриду.....	52
1.5. Дефектна підсистема CdTe	54
1.5.1. Власні точкові дефекти кадмію телуриду.....	54
1.5.2. Домішкові дефекти у легovanому CdTe	55
2. Розділ 2. СИНТЕЗ ТА ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ, ТЕХНОЛОГІЯ ОСАДЖЕННЯ ТА КОНТРОЛЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ПЛІВОК CdTe.....	61
2.1. Синтез бінарного CdTe, контроль відхилення від стехіометрії.....	61
2.1.1. Ізотермічний відпал.....	63
2.1.2. Двотемпературний відпал.....	63
2.1.3. Отримання монокристалів CdTe	65
2.2. Отримання тонких плівок методом «гарячої стінки».....	66
2.3. Осадження тонких плівок методом відкритого випаровування у вакуумі 68	
2.4. Методи контролю хімічного та фазового складу тонких плівок CdTe	70
2.4.1. Мікрохімічний аналіз	70
2.4.2. Дослідження фазового складу.....	70
2.5. Дослідження морфології поверхні та мікротвердості тонких плівок на основі CdTe	71
2.5.1. Поверхневе легування як спосіб модифікації властивостей.....	72
2.5.2. Отримання шарів <i>p</i> -CdTe.....	73
2.6. Методики досліджень оптичних властивостей	74
2.6.1. Метод оптичного пропускання	75

2.6.2. Метод оптичного відбивання	77
2.6.3. Метод λ –модуляції	78
2.7. Методика дослідження фотолюмінесценції тонких плівок CdTe	82
2.7.1. Методика вивчення спектрів фотолюмінесценції тонких плівок CdTe	83
2.7.2. Методика визначення дефектних комплексів та електронної структури точкових дефектів шляхом аналізу спектрів фотолюмінесценції плівок CdTe	85
2.8. Особливості вимірювання електричних параметрів тонких плівок CdTe	87
3. Розділ 3. ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕЗДОМІШКОВИХ ПЛІВОК CdTe	90
3.1. Кристалічна структура кристалів і плівок CdTe	90
3.2. Власні точкові дефекти в бездомішкових плівках CdTe	93
3.3. Оптичні властивості плівок кадмій телуриду	98
3.4. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe	101
3.4.1. Тестові вимірювання імпедансних зразків	104
3.4.2. Фоточутливість плівок CdTe	107
3.4.3. Тонкоплівкові гетероструктури CdTe в сонячній енергетиці	112
4. Розділ 4. ПРОЦЕСИ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У ЛЕГОВАНИХ ПЛІВКАХ CdTe	114
4.1. Вплив високотемпературного відпалу та гартування на механізми зміни концентрації носіїв	114
4.2. Діркова провідність тонких шарів кадмій телуриду з домішками Li та Ca	115
4.3. Дефектні стани кадмій телуриду, легованого Li та Ca	116
4.4. Кристалоквазіхімічний аналіз кадмій телуриду, легованого Ca та Li ..	120
4.5. Дефектоутворення у кадмій телуриді, легованому O ₂	122
4.6. Електричні властивості шарів, утворених легуванням поверхні кристалу CdTe домішками Ca та Li	127
5. Розділ 5. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ	134
5.1. Вплив товщини плівки на параметри мікроструктури та оптичні сталі тонких плівок CdTe	134

5.2. Особливості оптичних властивостей підкладок халькогенідів кадмію з поверхневою наноструктурою	138
5.3. Оптичні властивості CdTe, легованого Са	149
5.4. Оптичні властивості CdTe, легованого Li	154
5.5. Оптичні властивості CdTe, легованого O ₂	159
5.6. Поверхнево-бар'єрні діоди на основі підкладок CdTe, CdTe:Li та CdTe:O 164	
5.6.1. Основні параметри поверхнево-бар'єрних діодів	165
5.6.2. Фотоелектричні властивості ПБД	167
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ	174
Список використаних джерел	176
ДОДАТОК	197

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ФЕ – фотоелементи;
- СЕ – сонячні елементи;
- ВАХ – вольт-амперна характеристика;
- EQE – квантова ефективність;
- ІТО – оксид індію і олова;
- ККД – коефіцієнт корисної дії;
- ВТД – власні точкові дефекти;
- ІВД – ізовалентна домішка;
- ГС – гетероструктури;
- ОП – оптичне пропускання;
- ОВ – оптичне відбивання;
- XRD – X-променева дифрактограма;
- ФЛ – фотолюмінесценція;
- АСМ – атомно-силова мікроскопія;
- МЗ – межі зерен;
- ПБД – поверхнево-бар’єрні діоди;
- ШЗЗ – ширина забороненої зони;
- ПНС – поверхнева наноструктура;
- СЕМ – скануюча електронна мікроскопія.

ВСТУП

Актуальність теми. Відновлювальні джерела енергії з кожним роком отримують все більшу підтримку на рівні держав, які різними методами намагаються стимулювати їх розвиток, а отже, стати більш енергетично незалежними. Найбільш перспективним у цьому напрямку є освоєння енергії Сонця, яке є невичерпним джерелом теплової та фотоелектричної енергії. Саме це зумовлює активно досліджувати властивості матеріалів, які є перспективними для таких застосувань.

Кадмій телурид (CdTe) своїми властивостями вигідно вирізняється серед інших матеріалів, які використовують для фотоелектричного перетворення енергії, детекторів йонізуючого випромінювання, діодів. Тонкі плівки на основі CdTe в останні роки довели свою конкурентність кремнію, оскільки тонкоплівкові фотоелектричні системи на їх основі демонструють практично такі ж величини ефективності за значно меншої собівартості. Це спричинено контрольованими методами осадження тонких плівок, які визначають комплекс їх фізико-хімічних властивостей. Згідно даних міжнародної наукометричної бази Scopus, Україна входить у десятку країн, які мають найбільшу кількість публікацій, присвячених теоретичному та експериментальному вивченню властивостей CdTe .

Однак, плівковий кадмію телурид є суттєво складніший для досліджень, ніж об'ємний. Через високі значення питомого опору існуючі методи дослідження електрофізичних параметрів часто не можуть бути застосовані до цих матеріалів. З іншої сторони, експериментальні методи осадження тонких плівок дозволяють отримувати поверхневі наноструктури, які є визначальними для пояснення оптичних характеристик. Відповідно, задача дослідження тонких плівок на основі CdTe набуває комплексного характеру, коли потрібно розробити надійні методи вимірювання електрофізичних параметрів, визначити вплив наноструктур та меж зерен на кінцеві характеристики матеріалів. Часто такі дослідження можливі через спрямовані технологічні впливи: вибір температурних режимів осадження, часу осадження, матеріалу підкладки,

відпал, легування, коли формується дефектна підсистема, що й є визначальною для кінцевих характеристик матеріалу. Менш вивченим на сьогодні є і особливості самого процесу легування (час легування, обґрунтування вибору легуючих домішок). Таким чином, вивчення впливу технологічних факторів на формування системи дефектів є актуальною задачею сучасної фізики.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана у наукових лабораторіях ДВНЗ «Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника». Дослідження за дисертаційною роботою аспірантки Мазур Тетяни Михайлівни виконувалися, як складова частина кафедральної науково-дослідної роботи «Домінуючі точкові дефекти і механізми утворення твердих розчинів на основі сполук $A_{II}V_{VI}$ та $A_{IV}V_{VI}$ ». Державний реєстраційний номер 0116U008179, керівник – проф. Прокопів В.В.

У зазначеному проєкті авторка виконала усі технологічні роботи, пов'язані із отриманням тонких плівок, формуванні поверхневих наноструктур, виконувала теоретичні розрахунки методом квазіхімічних реакцій, а також брала участь у дослідженні комплексу оптичних та електричних властивостей отриманих матеріалів.

Метою дослідження дисертаційної роботи є встановлення закономірностей впливу технологічних факторів вирощування тонких плівок на основі CdTe парофазними методами та наступної їх обробки (відпал і легування) на структуру, оптичні та комплекс електричних властивостей, які визначають їх використання для систем оптоелектроніки та фотоелектричного перетворення енергії.

Для досягнення зазначеної мети у дисертаційній роботі поставлені наступні **завдання**:

– отримати тонкі плівки бінарних напівпровідників CdTe методами «гарячої стінки» та відкритого випаровування у вакуумі при різних технологічних факторах (вибір матеріалу підкладки, температури випарника і підкладки, час осадження);

- розробити технологію отримання поверхневого шару p -CdTe шляхом хімічного легування Li та Ca, а n -CdTe, утвореного спрямованим легуванням O;
- на основі методу квазіхімічних реакцій описати процес утворення власних точкових дефектів при вирощуванні плівок з парової фази та побудувати залежності холлівської концентрації вільних носіїв заряду n_H , концентрації дірок p та концентрації переважаючих власних атомних дефектів (одно- та двозарядних вакансій кадмію $[V_{Cd}^-]$, $[V_{Cd}^{2-}]$ та телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$) від технологічних факторів: температур підкладки T_{II} та випаровування T_B , парціальних тисків пари компонентів;
- запропонувати електрофізичну модель для врахування впливу властивостей зерен (об'єм зерна, межі зерен) на механізми фотопровідності тонких полікристалічних плівок CdTe;
- визначити характер зміни електричних властивостей легованих плівок CdTe від технологічних факторів (час легування та вміст домішки);
- розробити методику фотоелектричних вимірювань напівпровідникових плівок CdTe, осаджених на різні підкладки, (електропровідність, фотопровідність, вольт-амперні та частотні характеристики), визначити значення fotocутливості та базові енергетичні характеристики;
- дослідити технологічні способи зміни (модифікації) фізико-хімічних властивостей поверхні монокристалічних плівок n -CdTe (CdTe:O) та їх вплив на основні електричні та фотоелектричні параметри для можливого застосування у якості поверхнево-бар'єрних діодів;
- дослідити фотолюмінесценцію легованих плівок CdTe та визначити їх фотоелектричну ефективність;
- дослідити оптичні характеристики (спектри пропускання, поглинання та відбивання, оптичну ширину забороненої зони) тонких плівок халькогенідів кадмію та вплив системи дефектів на їх характеристики.

Об'єкт дослідження – взаємозв'язок структурних, електричних, оптичних та фотоелектричних властивостей тонких плівок на основі CdTe, вирощених осадженням парофазними методами за різних технологічних умов.

Предмет дослідження – особливості впливу умов парофазної сублімації на структуру, електричні, оптичні та фотоелектричні властивості поверхневого шару тонких плівок на основі CdTe (CdTe:Li, CdTe:Ca, CdTe:O).

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених завдань використано комплекс теоретичних та експериментальних підходів. Теоретичні моделі для дослідження системи дефектів будувалися на основі методів кристалохімії. Для пояснення впливу меж зерен на фотоелектричні властивості розроблено електрофізичну модель. Зразки для досліджень вирощували методами осадження із парової фази у вакуумі: метод «гарячої стінки» та метод осадження відкритим випаровуванням у вакуумі на різних підкладках. Товщину плівок задавали часом осадження та вимірювали інтерференційним методом на металографічному мікроскопі МП-4 та профілометром Bruker Dektak XT. Відпал плівок здійснювали у атмосфері кисню при температурах (300-700) К у муфельній печі Nabertherm LN04.

Частотну залежність дійсної та уявної складових питомого опору отримували методом імпедансної спектроскопії (аналізатор Autolab PGSTAT 12/FRA-2) в діапазоні частот 0.01-100кГц, а обробка отриманих експериментальних даних здійснювалася у програмному середовищі ZView2. Контроль оптичних властивостей досліджуваних плівок CdTe проводили на універсальній оптичній установці з використанням високочутливого методу λ -модуляції.

Спектральні залежності люмінесценції коригувалися за допомогою апаратної функції спектральної установки. Дослідження оптичних спектрів здійснювались на дифракційному монохроматорі МДР-23, оптичні сигнали реєстрували фотопомножувачем ФЕП-79 чи ФЕП-112. Джерелами діагностуючого опромінення слугували галогенна лампа ELC/C з монотонним гладким спектром і азотний лазер ЛГН-21 зі збуджуючим випромінюванням з

0,337 мкм (3,68 еВ). Поверхню плівок аналізували методами атомно-силової мікроскопії (CSM Instrument Technique). Розміри поверхневих нанотворень аналізували у програмному середовищі Gwyddion та WSxM 5.0 Develop 8.5, СЕМ-знімки аналізували у програмах Gatan та HyperSpy Bundle.

Теоретичні розрахунки виконували у середовищах Maple 14, Excel та Origin.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Запропоновано модель квазіхімічних реакцій дефектоутворення в тонких плівках на основі кадмію телуриду. Розв'язок системи рівнянь дозволив розрахувати холлівську концентрацію вільних носіїв заряду n_H , концентрацію дірок p , одно- та двозарядних вакансій кадмію $[V_{Cd}^-]$, $[V_{Cd}^{2-}]$ та телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$. Показано, що при високій температурі випаровування T_B отримуються лише плівки n -типу провідності для всієї області зміни температури підкладки T_H . При $T_B < 900$ К зі збільшенням температури підкладки спостерігається інверсія провідності з n - на p -тип. Зміна парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при постійних T_H і T_B при $P_{Cd} < 10^{-2}$ Па не впливає на концентрацію вільних носіїв заряду і дефектів. Подальше ж збільшення P_{Cd} призводить до спадання концентрацій вакансій кадмію $[V_{Cd}^-]$, $[V_{Cd}^{2-}]$ і зростання концентрацій вакансій телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$.

2. Вперше досліджено оптичні властивості підкладок халькогенідів кадмію (CdTe, CdS, CdSe) із поверхневою наноструктурою, сформованою методами термічного відпалу плівок на повітрі. За допомогою АСМ-дослідження виявлено дрібні пірамідальні елементи з латеральними розмірами 10-50 нм, які можуть об'єднуватися в більші з розмірами 100-300 нм. Зокрема, показано, що утворення на поверхні наноструктури призводить до зміщення довгохвильового краю поглинання в область менших за E_g енергій фотонів, зокрема, у випадку CdTe проведені раніше дослідження показали, що відпал зумовлює зміщення положення максимуму дослідженого диференціального спектру пропускання від 1,5 еВ до $\sim 1,3$ еВ.

3. Унікальна технологія легування поверхневих шарів об'ємного кристалу CdTe у водяних суспензіях LiNO_3 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ показала формування дифузійного p -шару на всіх поверхнях підкладки. Значення вимірної холлівської рухливості дірок склало $\mu_p \approx 50 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Отримано високі значення концентрації в межах $(5-50) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, зважаючи на аномально низьку ($\sim 400 \text{ К}$) температуру легування.

Розрахований коефіцієнт дифузії для йонів Li виявився більш ніж у тричі вищий ніж для йонів Ca, а розрахована питома електропровідність поверхневого шару n -типу при однакових концентраціях легуючої домішки і часах витримки виявилася вищою більш ніж на порядок, що і дозволило зменшити загальний опір в 10-20 разів при переході від легування Ca до легування Li.

4. Спостережувана зерниста структура поверхні зразків CdTe:O з латеральними розмірами зерен 10-50 нм, які можуть об'єднуватися у більші (100-500 нм) дозволила пояснити виникнення поверхнево-бар'єрних структур, густина струму короткого замикання для яких становила $\sim 25 \text{ мА}/\text{см}^2$, що суттєво вище, ніж для випадку еталонного CdTe ($10 \text{ мА}/\text{см}^2$).

5. Вперше отримано інтенсивну фотолюмінесценцію для плівок CdTe, підданих температурному відпалу, що не спостерігалось для вихідних зразків. Поява інтенсивної люмінесценції після термообробки пояснена істотним зменшенням ролі безвипромінювальних процесів за участю поверхневих дефектів, що важливо для отримання різного роду детекторів.

6. Показано, що у полікристалічних плівках CdTe фотопровідність визначається, в основному, процесами на межах зерен та, відповідно, залежить від вибору матеріалу підкладки. Зокрема, для плівок, отриманих на полірованих скляних підкладках, фоточутливість суттєво вища, ніж для плівок, осаджених на свіжих кристалічних підкладках (111) слюди-мусковіт і зростає зі зменшенням товщини плівки. Це пов'язано із зростанням питомого внеску меж зерен зі зменшенням розміру кристалітів. Відповідно, показано, що структуровані поверхні не тільки покращують фоточутливість можливих отриманих фотодетекторів, але й розширюють спектральний діапазон їх фоточутливості у межах $\hbar\omega < E_g$.

Встановлено, що для плівок, отриманих на підкладках полірованого скла, енергії активації рухливості є близькими і змінюються в межах 0,012-0,05 eV, а плівки, напилені на свіжі сколи слюди, характеризуються значно меншими значеннями енергій активації рухливості 0,009-0,03 eV.

Практичне значення роботи

1. На основі експериментальних досліджень показано можливість впливу на підсистему дефектів технологічними факторами: температури випарника та підкладки, час осадження, вибір матеріалу підкладки, вибір типу легуючої домішки та часу легування, що зумовлює, відповідно, прогнозовані значення електричних та оптичних характеристик.

2. Розроблено технологію, яка дає можливість формувати приповерхневий шар CdTe *p*-типу провідності, що характеризується суттєво нижчими значеннями питомого опору, у порівнянні із базовим CdTe.

3. Запропоновано методику відпалу в атмосфері кисню з метою формування наноструктурованого приповерхневого шару та зафіксовано інтенсивну фотолюмінесценцію для таких зразків, характер якої добре узгоджується з випромінюванням широкозонних II-VI сполук із модифікованою поверхнею.

4. Результати експериментальних досліджень щодо формування шарів телуриду кадмію з дірковою провідністю захищено патентом на корисну модель, а комплекс використаних підходів щодо питань технології тонких плівок, їх фізико-хімічних властивостей включено окремими розділами під час читання спецкурсів для студентів фізико-технічного факультету Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника: “Функціональні матеріали електроніки”, “Наноструктури та нанотехнології”.

Особистий внесок здобувача: В усіх наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертантка особисто брала участь у виборі об'єктів дослідження, постановці завдань, проведенні експериментальних досліджень, моделюванні розрахунків методами квазіхімії, їх обговоренні, а також у кінцевому аналізі та інтерпретації одержаних результатів. Усі без винятку матеріали та приповерхневі шари, дослідження їх властивостей, які наведені в дисертації,

були проведені особисто дисертанткою.

Дисертанткою проведено аналіз актуальності тематики дослідження [160, 190, 219]. Авторка безпосередньо брала участь у розробці методики вимірювання електрофізичних параметрів (холлівські вимірювання, термо-е.р.с.) [73, 145, 147, 159, 161, 165, 182, 203], проводила технологічні роботи осадження тонких плівок на основі бездомішкового CdTe [93, 116, 121, 122, 163], здійснила АСМ-аналіз поверхневих нанооб'єктів [170, 180, 187], брала участь у вимірюванні та інтерпретації оптичних характеристик [139, 167, 183, 204, 221], електричних параметрів [141, 143, 145, 146, 172, 176, 184, 190] досліджувала спектри фотолюмінесценції [139, 171, 180, 183, 210, 222] розробила теоретичні підходи для застосування методів квазіхімії та виконала відповідні розрахунки величин, що описують систему дефектів у тонких плівках [158, 160, 162, 164, 165].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на профільних міжнародних наукових конференціях. Зокрема, на XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films (ICPTTF-XVI) (Івано-Франківськ, Україна, 2017), II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017 (Дніпро, Україна, 2017), 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018 (Затока, Україна, 2018), V Міжнародній науково-практичній конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук, Україна, 2018), XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11) (Івано-Франківськ, Україна, 2018), Міжнародній науковій конференції "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (СЕМСТ-8) (Одеса, Україна, 2018), XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Polska, 2018), 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018 (Київ, Україна, 2019), VIII Українській науковій конференції з фізики напівпровідників" (УНКФН-8) (Ужгород, Україна, 2018), V Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і

перспективи» (Луцьк, Україна, 2018), III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2018 (Дніпро, Україна, 2018), 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Київ, Україна, 2019), III International Scientific-Technical Conference Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering (Kielce, Poland, 2019), XVII Freik International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems – ICPTTFN-XVII (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019), 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Львів, Україна, 2019), IV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2019 (Дніпро, Україна, 2019), IV International Scientific-Technical Conference. Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering (Kielce, Poland, 2020), XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12) (Кам'янець-Подільський, Україна, 2020), 8th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2020) (Львів, Україна, 2020), 1st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020) (Львів, Україна, 2020).

Публікації. Матеріали дисертації викладені в 37 публікаціях, у тому числі, 1 патенті, 11 статтях, опублікованих у фахових та закордонних наукових журналах, серед яких 8 статей у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз (Scopus, WoS), матеріалах 25 міжнародних та всеукраїнських конференцій, з яких 3 індексуються в наукометричних базах Scopus та/або WoS.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку літератури. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 203 сторінки, містить 85 рисунків, 17 таблиць, 235 бібліографічних посилань.

Розділ 1.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК КАДМІЮ ТЕЛУРИДУ

Зроблено огляд літературних джерел щодо сучасного стану розвитку досліджень напівпровідників на основі CdTe для фотоелектричного перетворення енергії та визначено основні напрямки таких досліджень. Також акцентовано увагу на прикладних аспектах застосування таких матеріалів, окреслено вимоги до них. Здійснено огляд робіт, які стосуються вивчення особливостей P - T - x діаграм фазової рівноваги у системі Cd-Te, проаналізовано значення констант рівноваги, які дають змогу встановити температурні режими випаровування бінарної сполуки. Розглянуто кристалічну структуру, термодинамічні, фізико-хімічні властивості CdTe. Проведено аналіз оптичних та енергетичних характеристик кадмію телуриду. Наведено огляд літературних даних щодо прикладного застосування тонких плівок CdTe. Зроблено основний акцент на методах формування та моделях опису системи дефектів у бездомішковому та легованому кадмію телуриді.

1.1. Вимоги до CdTe для застосування у якості тонкоплівкових сонячних елементів

Викопні види палива, такі як вугілля, нафта, природний газ, що досі покривали попит на енергію в усьому світі, через виснаження запасів використовуються все рідше. Крім того, їхнє видобування й споживання незворотно впливає на екологічні умови із загрозою катастрофічних змін клімату на Землі [1, 2].

Тому розвиток відновлювальної енергетики та перехід на ефективні альтернативні джерела енергії продовжує стрімко розвиватися і є важливим пріоритетом для кожної держави, щоб запобігти виникненню енергетичної кризи. Найбільш поширеними стали фотоелектричні модулі, головною

перевагою яких є використання невичерпного і екологічно чистого джерела сонячної енергії.

Технології поновлюваних джерел енергії виробляють стійку та чисту енергію з таких джерел, як сонце, вітер, вода і рослини [3, 4, 5]. Фотоелектричне перетворення енергії відіграє важливу роль в просуванні енергетичних рішень [6]. Існує три основних покоління фотоелектричних елементів (ФЕ): кремнієві, тонкоплівкові та органічні сонячні елементи (СЕ) (рис.1.1) [7, 8]. На даний час найбільш часто використовувані СЕ являють собою ФЕ на основі кремнієвих технологій.

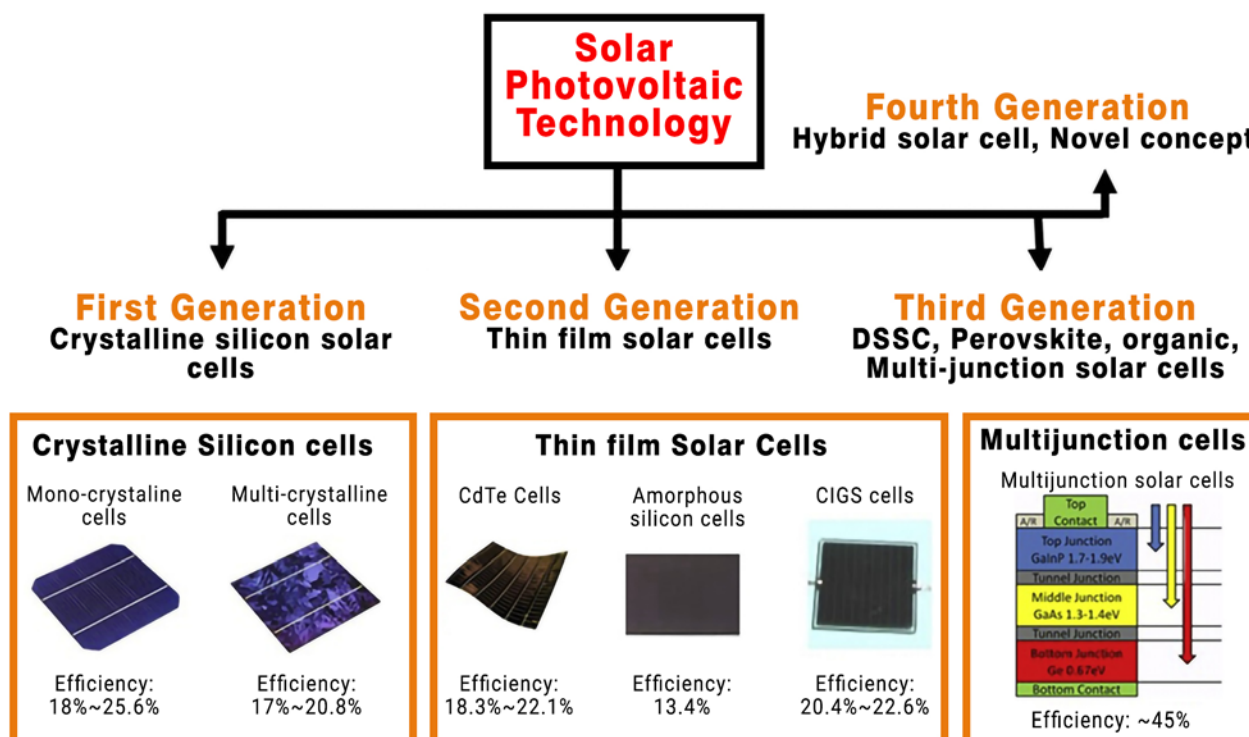


Рис. 1.1. Класифікація сонячних фотоелектричних технологій з діапазоном досягнутої ефективності [8].

Альтернативою цим перетворювачам є тонкоплівкові СЕ, призначені для зниження вартості сонячних модулів і збільшення виробництва з використанням напівпровідників, нанесених на підкладки із дешевих матеріалів великих площ (скло, металева фольга, пластик) [1, 9, 10]. Прямозонний напівпровідник здатний поглинати сонячне випромінювання при товщині шару на два порядки меншій, ніж товщина кремнієвих елементів. Використовуючи матеріали з більш високим

коефіцієнтом оптичного поглинання, можна зменшити товщину ФЕ [11], що зменшує витрати на виробництво. Крім того, можна зменшити вагу фотоелектричних пристроїв в залежності від використовуваної підкладки. В результаті, використання тонкоплівкових напівпровідникових матеріалів, таких як діселенід міді-індію (CIS) та міді-індію-галію (CIGS), CdTe і CdS, і відповідних технологій виробництва, дозволяють отримувати фотоелектричні пристрої при відносно низькій вартості, добрих електричних характеристиках, малій вазі і високій гнучкості [3, 12].

Розробка тонкоплівкових СЕ є активною областю досліджень і більше уваги приділяється виготовленню недорогих, високостабільних і високоефективних тонкоплівкових СЕ. У даний час складні напівпровідникові матеріали широко використовуються в різних областях, таких як енергетика, екологія та біомедицина. Серед цих широко використовуваних напівпровідників телурид кадмію (CdTe) привертає окрему увагу, у порівнянні з іншими матеріалами, через його оптимальну ширину забороненої зони 1,5 еВ при кімнатній температурі, високий коефіцієнт поглинання ($> 10^5 / \text{см}$) у видимій області сонячного спектра і високу хімічну стабільність. CdTe має кубічну структуру цинкової обманки з періодом ґратки $6,481 \text{ \AA}$. [13, 14]. Така ширина забороненої зони оптимально узгоджена зі спектром Сонця для перетворення енергії у фотоелектричних системах [15, 16]. Крім того, CdTe також характеризується ще й високим коефіцієнтом оптичного поглинання, при активній товщині близько 2 мкм більше 99% падаючого сонячного світла поглинається. Тому тонкі плівки CdTe високої якості вважаються ідеальним оптичним матеріалом і широко використовуються в різних електронних та оптоелектронних пристроях великої площі, таких як СЕ, детектори Х- та γ -випромінювання, фотодетектори, світлодіоди, лазери і т.д. [17, 18]. В даний час інтерес до цього матеріалу відновився у зв'язку з пошуком більш дешевих технологій для виробництва сонячних батарей великих розмірів. Теоретичне значення ефективності СЕ на основі CdTe становить близько 33% [19], а практична ефективність становить близько 22% тонкоплівкових

фотоелектричних матеріалів [20]. Дуже важливим завданням при виготовленні тонких плівок CdTe є методи приготування і умови осадження для досягнення високої ефективності перетворення. Наноструктуровані матеріали за рахунок збільшення площі поверхні і квантових ефектів сильно відрізняються своїми властивостями від об'ємних зразків. [21].

Серед напівпровідникових бінарних сполук II – VI телурид кадмію є одним з головних претендентів для використання в тонкоплівковій фотоелектричній промисловості [22], а також є одним з перспективних матеріалів для виробництва недорогих тонкоплівкових фотоелектричних приладів другого покоління [23]. Використання CdTe в якості тонкоплівкового матеріалу для СЕ привернуло широку увагу завдяки його високій доступності, низькій вартості і простоті в великомасштабному виробництві [3]. Прості способи виготовлення й формування бар'єрної структури, що не потребують складного й дорогого обладнання, – важлива перевага технології сонячних елементів на основі CdTe [24].

В останні роки інтерес до цього матеріалу значно виріс. Варто зазначити, що до 2010 року такі тонкоплівкові елементи мали коефіцієнт корисної дії (ККД), що не перевищував 17%, а за попередні 7 років ефективність зросла до 22,5% [20]. Це пов'язано з тим, що великі виробники сонячних батарей орієнтовані на зниження вартості таких сонячних батарей. Вартість склала ~ 1 \$/Вт при 16,7% (2001 рік), знизилася до ~ 0,75 \$/Вт при 22,1% (2016 рік) і First Solar Inc. прогнозує ефективність близько ~ 25%, досягнути при поточній структурі комірки ~ 0,67 \$/Вт [25].

Кількість публікацій, присвячених дослідженню властивостей CdTe та індексованих у міжнародній наукометричній базі Scopus складає 23428 документів і різко зростає в останні роки. Україна знаходиться в числі 10 країн, де найбільш інтенсивно досліджують властивості CdTe (рис.1.2, рис.1.3).

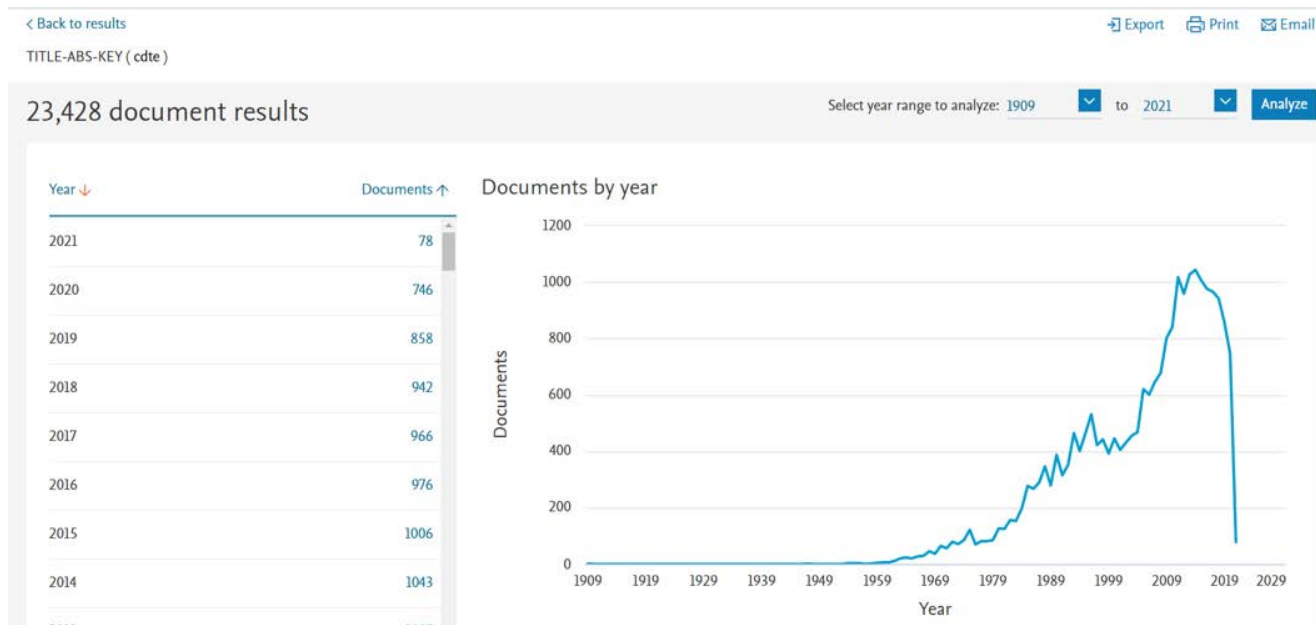


Рис. 1.2. Кількість публікацій із роками за ключовим тегом «CdTe», які опубліковані у журналах, що індексуються у міжнародній наукометричній базі Scopus [26].

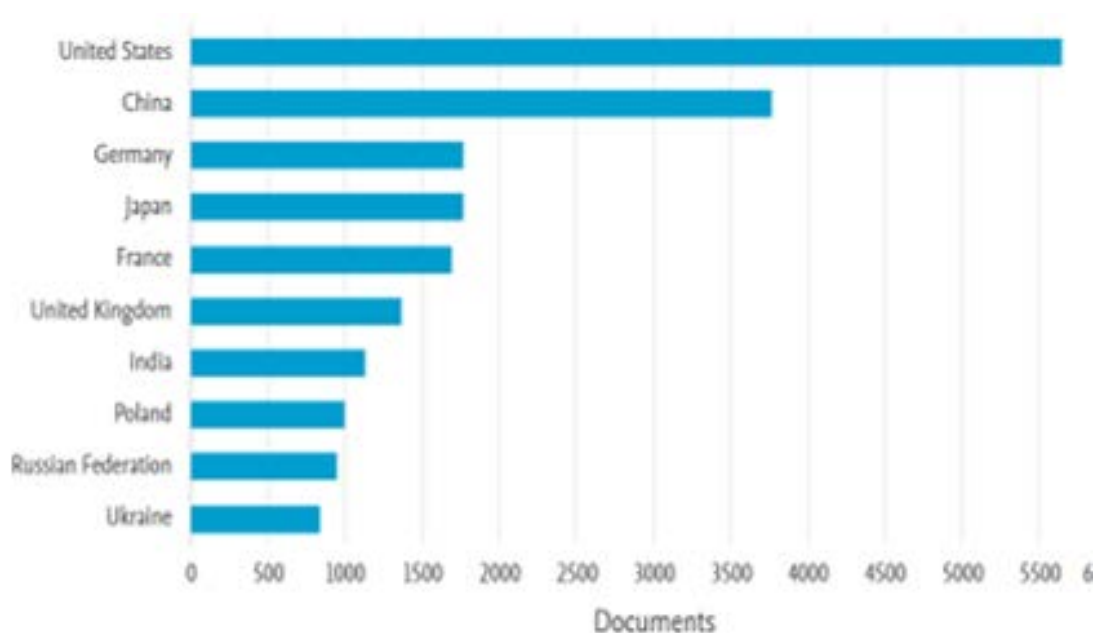


Рис. 1.3. Перелік країн, у яких найбільш інтенсивно досліджують властивості CdTe. Вибірка зроблена на основі аналітичних можливостей бази Scopus із врахуванням країн-авторів публікацій, присвячених дослідженню CdTe [26].

На рис. 1.4 показано 25-річний розвиток покращення ефективності комірок і модулів з моменту публікації першої версії таблиць в 1993 році [27, 28]. Від січня 1993 року журнал Progress in Photovoltaics публікує 6 щомісячних списків з найвищими підтвердженими показниками ефективності для ряду технологій фотоелектричних елементів і модулів. Такі рекомендації не лише забезпечують авторитетний огляд сучасного стану, але й спонукають дослідників до пошуку нових результатів. Найбільш помітним в останні роки є прогрес в області досліджень комірок на основі CdTe, поряд із CIGS та mc-Si [28].

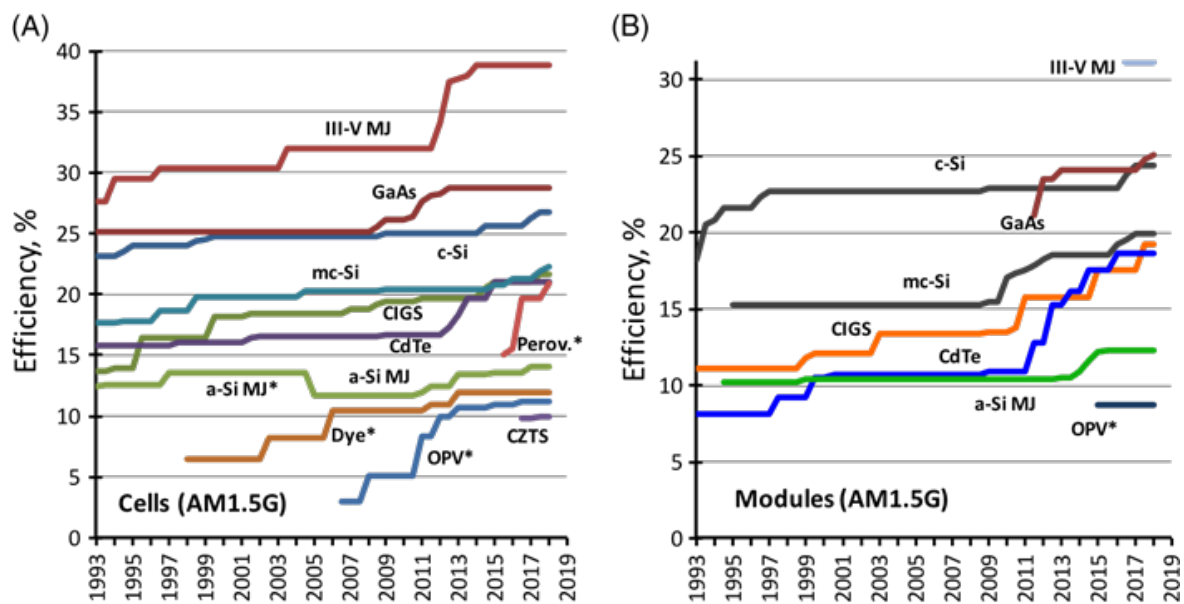


Рис. 1.4. Двадцять п'ять років прогресу: А – найвища підтверджена ефективність для комірок площею $\geq 1 \text{ см}^2$, виготовлених з використанням технологій. В – найвищі підтвержені результати для модулів розміром $\geq 800 \text{ см}^2$ [28].

Значення квантової ефективності та вольт-амперні характеристики (ВАХ) таких комірок наведено на рис. 1.5. Згідно рис. 1.5 (а), найвищою ефективністю модуля на основі CdTe великої площі ($2,4 \text{ м}^2$, виготовленого First Solar), є 19,0% [29].

Найвища температурна і радіаційна стабільність CdTe, у порівнянні із Si і GaAs [30, 31], дозволяє використовувати СЕ на основі телуриду кадмію при підвищених температурах і значному потоці йонізуючого випромінювання

(рис.1.6). Можливою альтернативою CdTe із аналогічною шириною забороненої зони є арсенід галію і його тверді розчини, однак, отримати їх значно складніше через малу кількість елементу Ga в природі [32, 33].

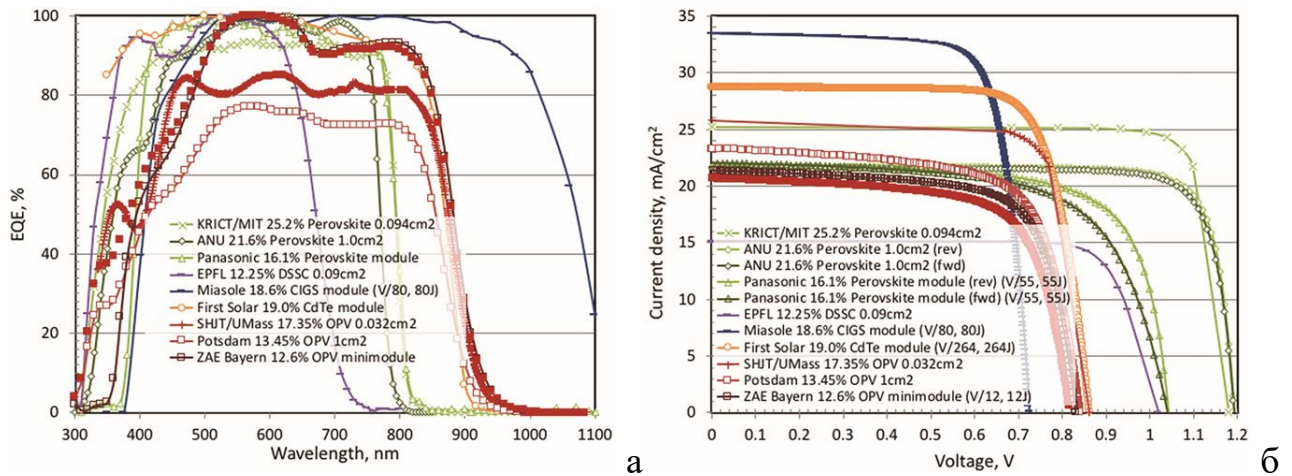


Рис. 1.5. Зовнішня квантова ефективність (EQE) (а) тонкоплівкової комірки або модуля та їх ВАХ (б) [29].

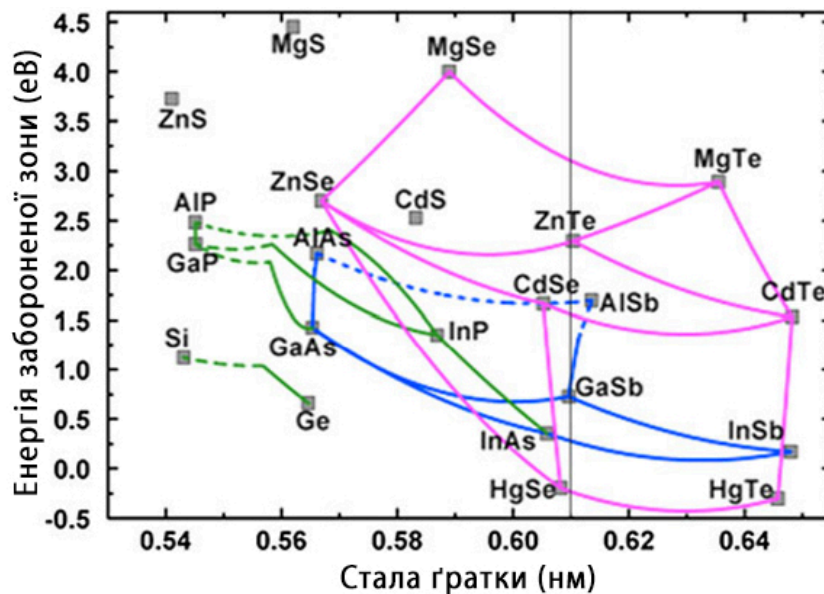


Рис. 1.6. Розрахункові значення ширини забороненої зони різних напівпровідникових сполук II - VI і III - V залежно від параметра ґратки. Вертикальна лінія показує сталу ґратки 6,1 Å [34].

CdTe добре відомий своїми величезними можливостями практичного застосування в різних електронних і оптоелектронних пристроях, таких як

детектори X- та γ -випромінювання, світловипромінюючі діоди (LED), польові транзистори (FET), лазери [17, 22, 35]. Більш того, тонкі плівки CdTe використовуються в якості поглинаючого шару, який потрібно комбінувати з CdS в якості віконного шару для сонячних елементів гетероструктур CdTe / CdS (рис. 1.7) [22, 24, 36].

У літературі досліджувалися також й можливості використання інших матеріалів для гетеросистем типу p -CdTe: ITO (оксид індію і олова), In_2O_3 , ZnO (матеріалів n типу провідності із ширшою забороненою зоною, порівняно з CdTe), які виконували функцію “вікна”, крізь яке випромінювання вводиться в фотоелектрично активний поглинаючий шар CdTe [1, 24, 37].

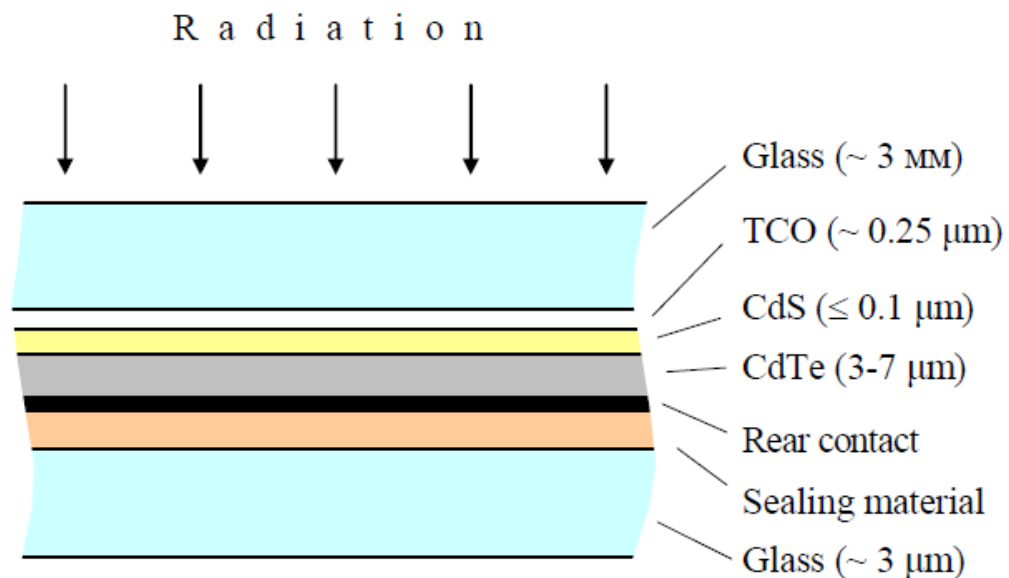


Рис. 1.7. Поперечний перетин тонкоплівкового сонячного елемента CdTe/CdS [24].

На початку XXI ст. вдалося досягти прийняттого для виробництва компромісу між двома головними для сонячного модуля критеріями – достатньою ефективністю фотоелектричного перетворення й дешевизною продукції [38]. Це стало можливим завдяки розробці цілої низки відносно простих і належно контрольованих методів нанесення тонких шарів CdTe і CdS значної площі, які нескладно запровадити в широкомасштабне виробництво: сублімацію в замкнутому об’ємі, хімічне осадження з парової фази, хімічне та

електролітичне осадження. Утруднення, зумовлене розбіжністю параметрів кристалічних ґраток CdTe і CdS (~ 5%), значною мірою долається нескладною температурною обробкою вже виготовленої CdTe/CdS структури. Вважається, що при цьому відбувається взаємне заміщення атомів S і Te, утворюється перехідний шар CdTe_{1-x}S_x зі зменшеною густиною станів на межі поділу CdTe з CdS, які можуть негативно впливати на ефективність СЕ [1, 24].

Сполука CdTe – хімічно стійка, біологічно інертна і не являє загрози довкіллю й здоров'ю людини як за умов виробництва, так і експлуатації сонячних модулів [39, 40]. Виділення Cd в атмосферу можливе, як тільки температура перевищить ~1050°C, наприклад, при пожежі. Однак у сонячному модулі CdTe знаходиться між двома скляними пластинами в герметизованому стані. При такій конструкції скло розплавиться при температурі, значно нижчій, ніж 1050°C, CdTe опиниться в розплавленій масі, що й не допустить виділення Cd і Te в атмосферу [41].

Встановлені модулі добре захищені, що служить як для захисту комірок від впливу навколишнього середовища, так і для захисту напівпровідникових матеріалів від механічних пошкоджень. Шляхом вторинної переробки модулів в кінці терміну служби таким же чином, як і металеві вироби, майже весь кадмій в модулі може бути перероблений за ціною приблизно 5 центів / Вт [42]. Оскільки кількість кадмію, що використовується в тонкоплівкових модулях CdTe є досить мала, тому технологія тонкоплівкового CdTe є незначною проблемою для навколишнього середовища. Модуль CdTe площею 1 м², що виробляє потужність близько 100 Вт з використанням шару CdTe товщиною менше 2 мкм, містить менше 10 г кадмію, або приблизно стільки ж, скільки і одинарна нікель-кадмієва батарея ліхтарика [43, 44].

1.2. Рівноважні фазові діаграми бінарної системи Cd-Te та її фізико-хімічні властивості

CdTe є унікальною серед сполук II–VI, таких як ZnS, CdSe і HgTe, тим, що має найбільший атомний номер, найменшу негативну ентальпію утворення,

найнижчу температуру плавлення, найбільший параметр ґратки і найвищу йонність. В електронному вигляді кадмій телурид демонструє амфотерні напівпровідникові властивості, що робить можливим легування CdTe *n* і *p*-типу [44].

Кадмій телурид кристалізується в структурі цинкової обманки [45]. Область існування CdTe асиметрична, максимальна температура плавлення сполуки відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру і становить $T_m = 1365$ К (рис. 1.10) [46, 47]. Стехіометричний CdTe має точку плавлення дещо нижчу, ніж T_m . Для температур, менших ніж 1000 К, більша частина області гомогенності сполуки лежить на боці надлишку Cd, а для температур вище 1000 К – зміщується в бік Te (рис. 1.8) [48].

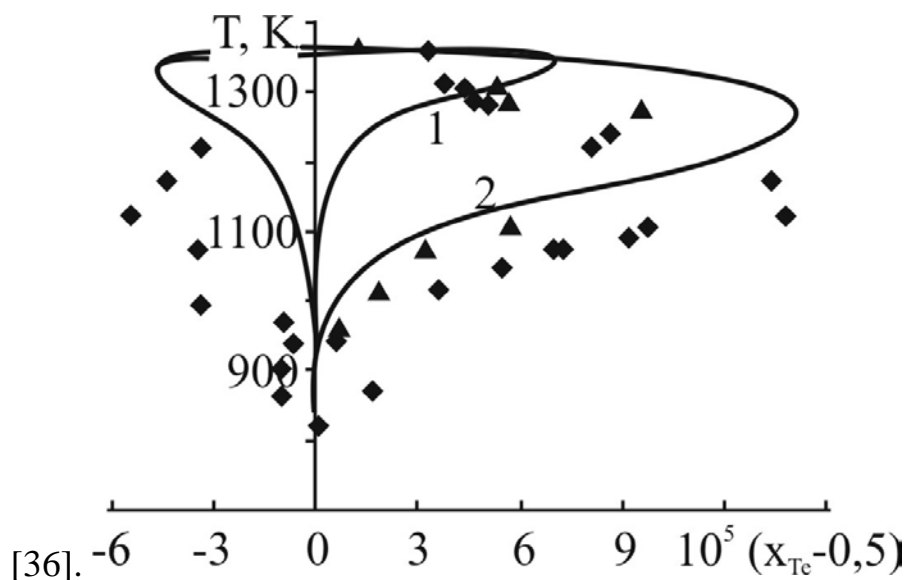


Рис. 1.8. *T-x* діаграма CdTe: 1 – розрахунок без врахування у моделі Te_{Cd} , 2 – розрахунок з врахуванням у моделі Te_{Cd} (x_{Te} – відносний вміст телуру у кристалі) [49]. Точки – експеримент (◆ – [50], ▲ – [51]).

Елементи Cd та Te є відносно легкоплавкими ($T_{пл}(Cd) = 590,9$ К, $T_{пл}(Te) = 719$ К) [45]. ($T_{пл}(Cd) = 318$ °С, $T_{пл}(Te) = 446$ °С). Кадмій в газовій фазі є завжди моноатомним, а телур, при температурах, нижчих від температури

плавлення, утворює в парі переважно двохатомні молекули [52]. Молекул CdTe у парі виявити не вдалось [53].

Тиски парів компонентів (рис. 1.9), згідно [2, 54, 55], складають:

$$\lg P_{Cd}^{max} = 5,152 - \frac{5342}{T}, \lg P_{Cd}^{min} = 7,707 - \frac{12297}{T}, \quad (1.1)$$

$$\lg P_{Te_2}^{max} = 4,7614 - \frac{6034,4}{T}, \lg P_{Te_2}^{min} = 10,715 - \frac{20802}{T}, \quad (1.2)$$

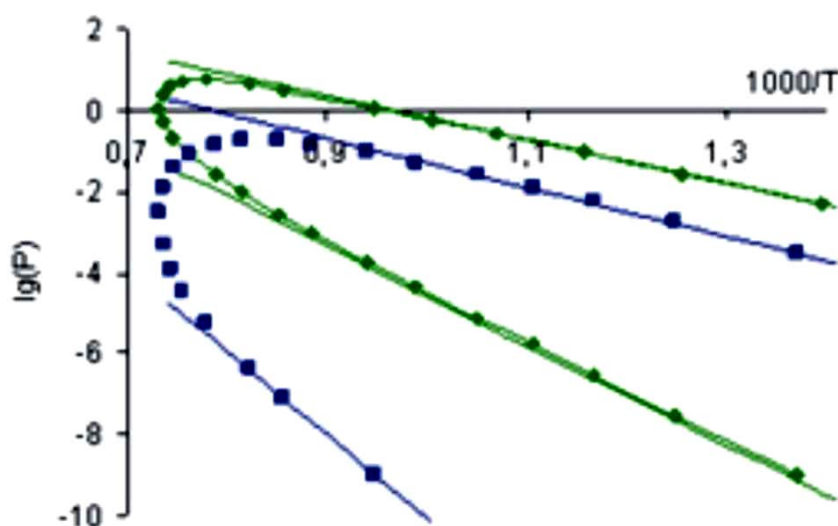


Рис. 1.9. P - T проекція фазової діаграми CdTe [50].

Синтез сполук II–VI полегшується через великі негативні ентальпії утворення (ΔH_f) і, відповідно, низькі тиски парів (p_{sat}) сполук, у порівнянні з їх складовими елементами. Для CdTe: $\Delta H_f = -22,4$ ккал/моль і $p_{sat}(400^\circ\text{C}) = 10^{-5}$ Тор [56].

Основою для осадження CdTe з парової фази є рівновага між парами Cd і Te_2 та твердим CdTe



Як наслідок, CdTe може осаджуватися шляхом спільного випаровування з джерел елементів, шляхом прямої сублимації з джерела CdTe або шляхом перенесення пари з використанням газу-носія для захоплення та доставки парів Cd і Te_2 із елементарних або CdTe джерел. Конгруентна сублимація сполуки CdTe фіксує склад газової фази для осадження з джерела CdTe, а відносно низький тиск пари CdTe, у порівнянні з елементарними Cd і Te, полегшує осадження

однофазних твердих плівок в широкому діапазоні температур підкладки (рис. 1.10, б).

Парціальні тиски компонентів Cd і Te₂ пов'язані між собою константою рівноваги реакції [2]:

$$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te} \text{ або } K_p = P_{Cd} P_{Te}^{\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

Температурні залежності констант рівноваги K_p за даними різних авторів наведені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Значення констант рівноваги реакції для парціальних тисків Cd і Te₂ сполуки CdTe [2, 53, 54, 55]

Константа, (см ⁻³ Па)	Числове значення $\lg(K_p)$	Література
$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te}$	$-\frac{29587}{T} + 19,047$	[53]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{36202}{T} + 24,958$	[57]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{15314,2}{T} + 10,0877$	[50, 55, 58]
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{34609}{T} + 22,659$	[59, 60]

Фазова діаграма для системи Cd-Te показана для атмосферного тиску на рис. 1.10, а. Індивідуальні рівноваги пара-тверде тіло для CdTe, Cd, Te показані на рис. 1.10, б в діапазоні температур 100-600°C, що зазвичай використовуються для виготовлення сонячних елементів. Конгруентне випаровування CdTe спрощує методи осадження з парової фази, а порівняно високі тиски сублимації Cd і Te забезпечують однофазний склад при осадженні в вакуумі при температурах вище ~300°C. CdTe також є стабільним продуктом катодного відновлення з розчинів, що містять йони Cd і Te, через схожі потенціали відновлення для Cd і Te і продукту низької розчинності CdTe.

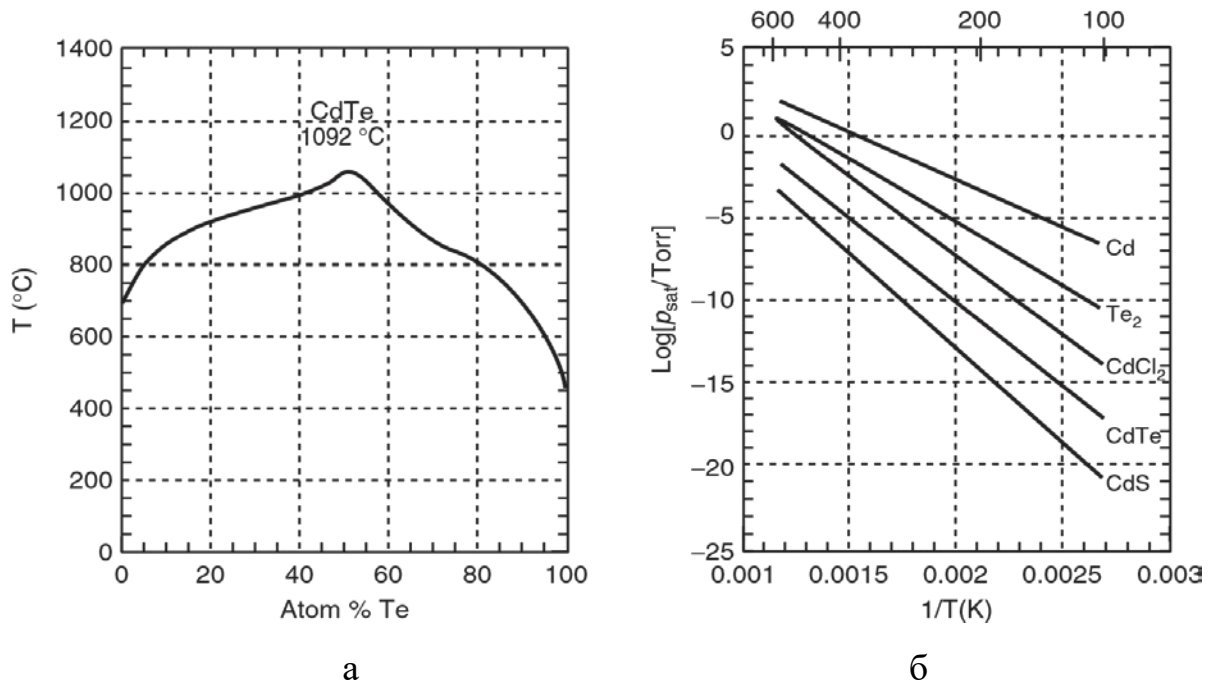


Рис.1.10. T - x фазова діаграма CdTe (1 атм) [59] - а; діаграма пара - тверде тіло p_{sat} в залежності від $1/T$ для CdTe, CdS, CdCl₂, Cd і Te [56] - б.

Фазова рівновага T - x системи CdTe при атмосферному тиску характеризується кінцевими точками Cd ($x = 0$) і Te ($x = 1$), а також сполукою CdTe (рис. 1.10 а). Слід зазначити, що температура плавлення CdTe, $T_m = 1092^\circ\text{C}$, значно вища, ніж для Cd ($T_m = 321^\circ\text{C}$), або Te ($T_m = 450^\circ\text{C}$) [60]. Детальний розгляд проєкції T - x навколо стехіометричного складу CdTe вказує на дуже вузьку симетричну область існування $\sim 10^{-6}$ ат.% при $T < 500^\circ\text{C}$. При більш високих температурах область існування розширюється і стає асиметричною на стороні, збагаченою Cd, аж до 700°C , стаючи збагаченою Te при більш високих температурах. Область існування і власна дефектна структура пов'язані з умовами приготування об'ємного матеріалу і були предметом інтенсивних досліджень з часів де Нобеля [61], а нещодавно теоретичні дослідження рівнів дефектів в CdTe розширили цю основу [62]. Важливою темою дослідження є передача об'ємних властивостей тонкій плівці CdTe.

Бінарна рівновага між Cd і Te виявляє одну сполуку, CdTe, при Cd:Te = 50:50% і евтектику біля рідкого Te (рис. 1.11). Детальне дослідження фазового режиму CdTe при підвищених температурах показує асиметричне розширення

однофазної області на боці Te при $T > 600^\circ\text{C}$. При 750°C стехіометричне відхилення Te становить $+0,0002$ ат%, що відповідає дефіциту Cd 10^{18} см^{-3} [63].

Відстань між найближчими сусідами у структурі цикової обманки CdTe при 300 К – 0,28 нм. Холлівська рухливість електронів при 300 К для $n \leq 1050$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а холлівська рухливість дірок при 300 К для $p \leq 100$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Енергія зв'язку екситонів – 12 меВ. Середня енергія фотона – 5,8 меВ.

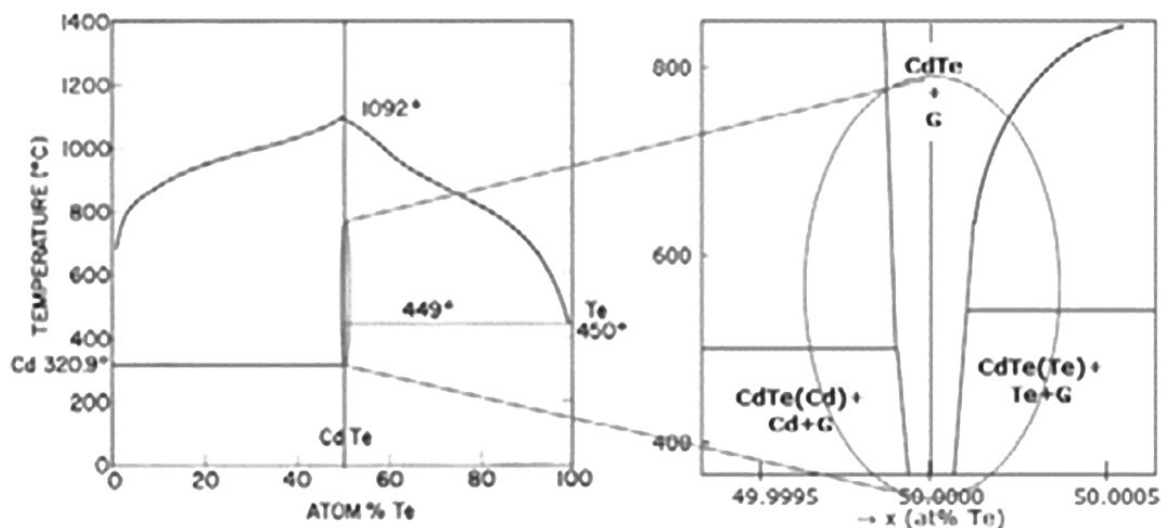


Рис. 1.11. Діаграма фазової рівноваги Cd-Te, проекції T - x на весь діапазон (ліворуч) та біля Cd / Te = 1 (праворуч) [63].

Телурид кадмію кристалізується в структурах сфалериту (S – кубічна структура B3) і в'юрциту (W – гексагональна структура B4) із однаковим числом атомів як в першій, так і в другій координаційних сферах [45]. При кімнатній температурі і тиску 3,3–3,6 ГПа в телуриді кадмію проходить фазовий перехід із структури типу сфалерит або в'юрцит у структуру типу NaCl, що супроводжується різким зменшенням електропровідності [64].

Ефективна маса електронів у зоні провідності за даними різних авторів [58] становить $0,13m_0$ [65], $0,11m_0$, $0,096m_0$ [65], $0,096m_0$ [66], $0,090m_0$ [67], $0,096m_0$ [68]. Для дірок ефективна маса становить $0,41m_0$, $0,63m_0$ [65], $0,11m_0$ (легкі дірки) [67], $0,4m_0$ (важкі дірки) [67]. Ширина забороненої зони CdTe зростає зі зменшенням температури ($E_g = 1,5976 - 6,09 \cdot 10^{-4} T^2 / (T + 255)$ - [69], $E_g = 1,622 - 3,5 \cdot 10^{-4}$

$^4T-1,1 \cdot 10^{-7}T^2$ - [65], $E_g=1,65-5,35 \cdot 10^{-4}T$ - [70]). Величина спін-орбітального розщеплення валентної зони становить 0,9 еВ [67], 0,93 еВ [66].

У таблиці 1.2. представлені основні фізико-хімічні властивості CdTe.

Таблиця 1.2. Основні фізико-хімічні властивості CdTe [30, 53, 54]

Найменування параметра, символ, розмірність	Числове значення
1	2
Тип ґратки	сфалерит
Просторова група	$T_d^2 - F\bar{4}3m$
Стала ґратки, a , 10^{-10} м	6,481 6,478
Густина, ρ , кг/м ³	$5,86 \cdot 10^3$
Температура плавлення, $T_{пл}$, К	1365
Коефіцієнт термічного розширення, α , 10^{-6} К ⁻¹	1,30 ($T = 300$ К)
Питома теплоємність, $C_{p,298,15}^0$, Дж/моль·К	50,2
Теплота утворення, $\Delta H_{f,298,15}^0$, 10^3 Дж/моль	100,5
Теплота плавлення, $\Delta H_{пл}$, 10^3 Дж/моль	44,4
Теплота сублімації, ΔH , 10^3 Дж/моль	181,95
Стандартна ентропія, $S_{298,15}^0$, 10^3 Дж/моль К	98,61
Ентропія утворення, ΔS_f^0 , Дж/моль К	361,74 ($T = 874$ К)
Зміна ентропії при плавленні, $\Delta S_{пл}$, Дж/моль К	32,53
Верхня межа енергії дисоціації, E , 10^3 Дж/моль	129,8
Теплопровідність, χ , Вт/см К	0,075
Коефіцієнт самодифузії атомів Cd, $D_{самод.}^{Cd}$	$2 \cdot 10^{-8}$ ($T = 1273$ К)
Коефіцієнт самодифузії атомів Te, $D_{самод.}^{Te}$	$8,2 \cdot 10^{-11}$ ($T = 1073$ К)
Температура Дебая, T_θ , К	200 ($T = 80$ К)
Ширина забороненої зони, E_g , еВ	1,606 ($T = 4,2$ К), 1,5 ($T = 300$ К)

Найменування параметра, символ, розмірність		Числове значення
Температурний коефіцієнт ширини забороненої зони, dE/dT , 10^{-4} еВ/К		4,9
Власна концентрація вільних носіїв заряду, n , см^{-3}		$2,0 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^{14}$ ($T = 300 - 700$ К)
Ефективна маса	електронів $\frac{m_n^*}{m_0}$	0,11
	дірок $\frac{m_p^*}{m_0}$	0,35 0,63
Холлівська рухливість	електронів μ_n , 10^{-3} $\text{м}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	105
	дірок μ_p , 10^{-3} $\text{м}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	7
Низькочастотна (статична) діелектрична проникність ϵ_s		9,65
		10,9
		11,0

1.3. Електричні та оптичні характеристики CdTe

Об'ємні оптичні та електричні властивості CdTe обумовлені структурою електронних зон поблизу максимуму валентної зони і мінімуму зони провідності. Для цинкової обманки CdTe вони виникають в одній і тій же точці Γ в першій зоні Брілюена, що призводить до прямої забороненої зони 1,5 еВ при 300К. Температурний коефіцієнт забороненої зони CdTe становить близько -0,4 меВ/К. Кривизна зон навколо екстремумів визначає ефективну масу електронів і дірок та контролює властивості перенесення носіїв і міжзонну густину станів (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3. Оптичні та електричні характеристики CdTe [56, 71, 72]

Параметр	Значення
Оптичний діапазон CdTe E_g (300K)	$1.50\text{eV} \pm 0.01\text{eV}$
Оптичний діапазон. Сплав CdTe _{0.95} S _{0.05}	$1.47\text{eV} \pm 0.01\text{eV}$
Температурна залежність dE_g/dT	-0,4меВ/К

Параметр	Значення
Електронна спорідненість	4.28eV
Коефіцієнт поглинання (600 нм)	$>5 \times 10^5/\text{см}$
Показник заломлення (600 нм)	~ 3
Статична діелектрична постійна $\varepsilon(\theta)$	9.4, 10.0
Високочастотна діелектрична постійна ε (∞)	7,1
m_e	0,096 m_0
m_h	0,35 m_0
μ_e	500–1000 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
μ_h	50–80 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
Просторова група	F-43m
Параметр ґратки a_0 (300К)	6.481 Å
Cd-Te довжина зв'язку	2,806 Å
Густина	6,2 $\text{г}/\text{см}^3$
Теплота плавлення ΔH_f (300 К)	–24 ккал/моль
Ентропія S^o (300К)	23 кал/град-моль
Високочастотна (оптична) діелектрична проникність	2,67-2,75
Реакція сублімації	$\text{CdTe} \rightarrow \text{Cd} + 1/2\text{Te}_2$
Тиск сублімації p_{sat}	$\log(P/\text{бар}) = -10650/T(\text{К})$ $2.56 \log(T) + 15.80$
Температура плавлення T_{II}	1365 К
Коефіцієнт теплового розширення (300К)	$5,9 \times 10^{-6}/\text{К}$

Рухливість носіїв та їх концентрація [75], провідність матеріалу, енергії випромінювальних переходів [30, 76, 73] та інші електричні і оптичні властивості CdTe проявляють сильну залежність від хімічного складу та дефектної структури кристала (рис. 1.12–1.13), формуванням якої можна ефективно управляти в

процесі післяростової високотемпературної обробки. Встановлено, що переважаючим механізмом розсіювання при кімнатних та нижчих температурах є розсіювання на йонізованих центрах, а при вищих температурах – на оптичних фононах [58, 74].

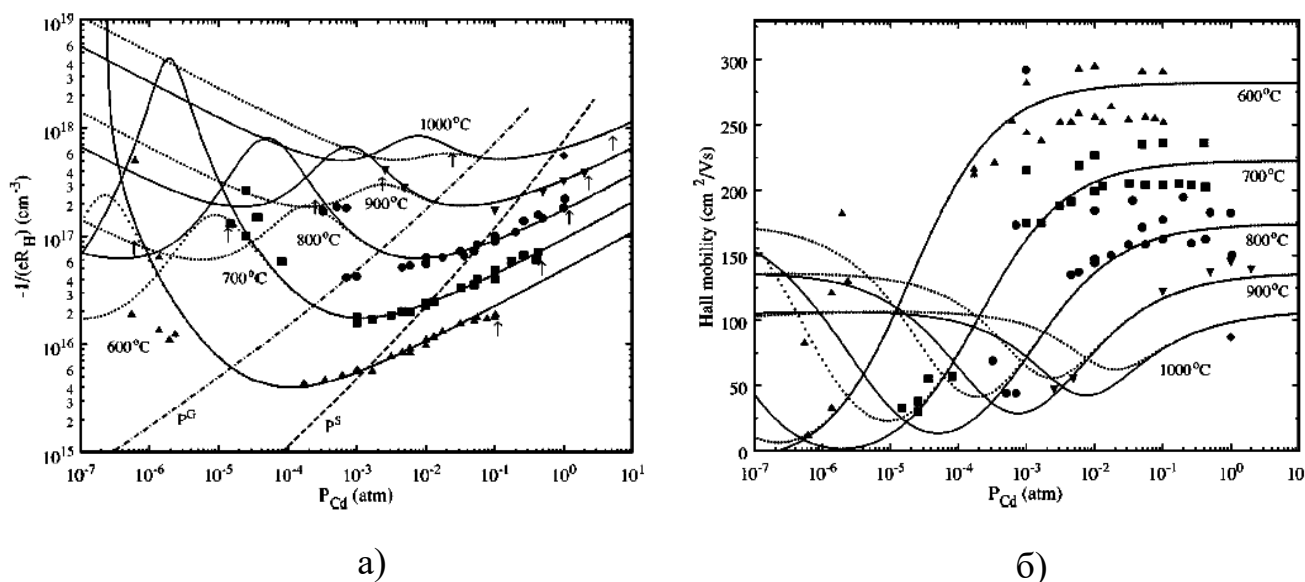


Рис. 1.12. Залежність холлівської концентрації (а) та холлівської рухливості (б) від тиску пари кадмію при двотемпературному відпалі при різних температурах відпалу [75].

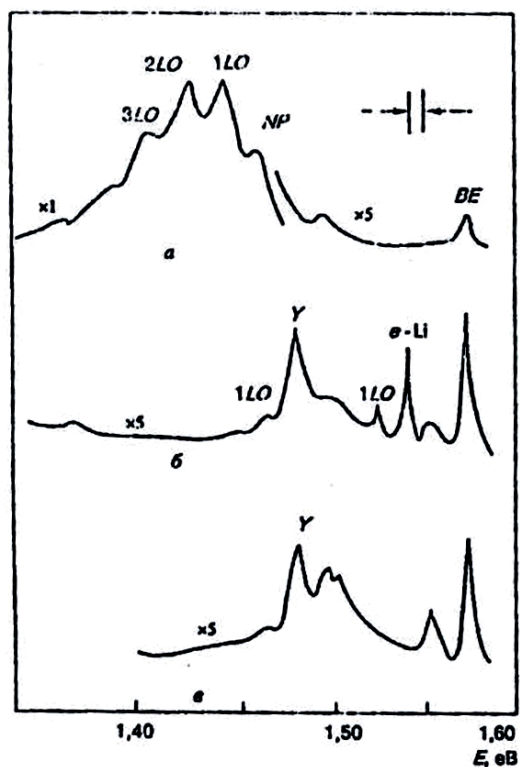


Рис. 1.13. Спектр фотолюмінесценції полікристалічного CdTe в околі 1,45 eV: а – відразу після вирощування з вихідних компонент Cd і Te, що пройшли один цикл очистки; б – після відпалу вирощеного матеріалу в атмосфері Cd протягом 48 год; в – відразу після вирощування з вихідних матеріалів Cd і Te, що пройшли три цикли очистки [76].

На рис. 1.14 показана інтерференційна картина спектра пропускання CdTe.

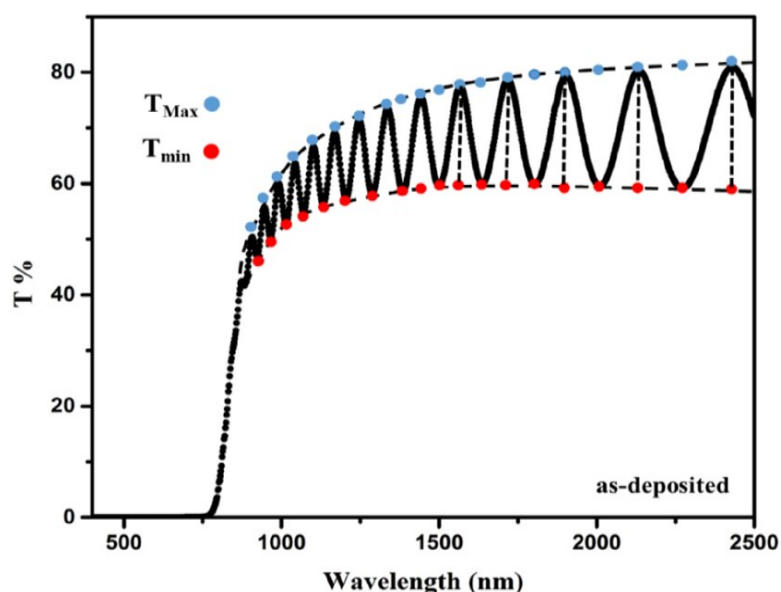


Рис. 1.14. Спектри оптичного пропускання осажденої плівки CdTe.

Електричні властивості полікристалічного CdTe, використовуваного у всіх комірках нинішнього покоління, можуть відрізнятися від об'ємних властивостей в кількох важливих аспектах. Зокрема, міжзеренні дефектні стани матимуть різні енергії в забороненій зоні і будуть мати різну енергію утворення. Це припущення полягає в тому, що різні варіанти пост-осадження для поліпшення продуктивності комірок, в основному, змінюють граничні стани зерна і мають менший вплив на об'ємні стани CdTe. Наприклад, в експерименті [77] були виготовлені пристрої з електроосадженими плівками CdTe, які мали волокнисті зерна довжиною 2 мкм і шириною 0,15 мкм. Хоча обидва зразки отримали однакову обробку CdCl₂, один зразок пройшов коротку окислювальну обробку до обробки CdCl₂. Комірki продукували схожі напруги холостого ходу V_{oc}, але різні фотоструми. Плівка CdTe в комірці зі стадією окислення зберегла свою структуру осажденного зерна і товщину плівки CdS. Дана комірka продемонструвала чудовий результат, з внутрішня квантова ефективність (IQE) > 90%, що вказує на покращений термін служби фотогенерованих носіїв у порівнянні із зразком без стадії окислення, який показав коалесценцію зерна, втрату плівки CdS і IQE < 60% [44].

1.4. Прикладне застосування тонких плівок кадмію телуриду

Товщина шару CdTe всього у кілька мікрон є достатньою для практично повного поглинання фотонів з енергією $h\nu > E_g$ [78]. Тому тонкі плівки кадмій телуриду є базовими шарами у сонячних батареях і модулях при фотоелектричному перетворенні енергії [79].

Сонячні елементи на основі CdTe, вирощені на ультратонких скляних підкладках – легкі і гнучкі. Ці характеристики дозволяють створювати пристрої, що вимагають високої питомої потужності, унікальних форм-факторів і низьких виробничих витрат. Ультратонке скло може знизити виробничі витрати і збільшити продуктивність за рахунок більш низької теплової маси, що може скоротити час нагрівання та охолодження при обробці. На цьому склі також можна виробляти сонячні елементи з CdTe в рулонному процесі. Гнучкі сонячні панелі з CdTe можуть бути встановлені як інтегровані в будівельну конструкцію фотоелектричні елементи, або в інших конфігураціях, які не підходять для жорстких плоских панелей. Легкі і гнучкі сонячні батареї мають значні переваги у порівнянні із традиційними технологіями для пристроїв, де важлива питома потужність, таких як побутова електроніка, транспорт, віддалені чи військові пристрої, тощо [23].

Пряма заборонена зона і високий коефіцієнт поглинання CdTe, який більший 5×10^5 /см, для фотонів з $E > E_g$ означає, що можна очікувати високого квантового виходу від ультрафіолетової до довжини хвилі забороненої зони CdTe, $\lambda \approx 825$ нм. Високий коефіцієнт поглинання CdTe для фотонів з $E > E_g$ призводить до 99%-го поглинання фотонів з енергією вище забороненої зони в межах 2 мкм від поверхні CdTe. Теоретична ефективність SE, в залежності від забороненої зони і коефіцієнта оптичного поглинання, для CdTe та інших обраних фотоелектричних матеріалів порівнюються на рис. 1.15 [80, 81].

Завдяки особливому комплексу фізико-хімічних властивостей, кадмій телурид є перспективним матеріалом для використання у перетворювачах сонячної енергії, детекторів X- та γ -випромінювання, що функціонують при кімнатних температурах [30].

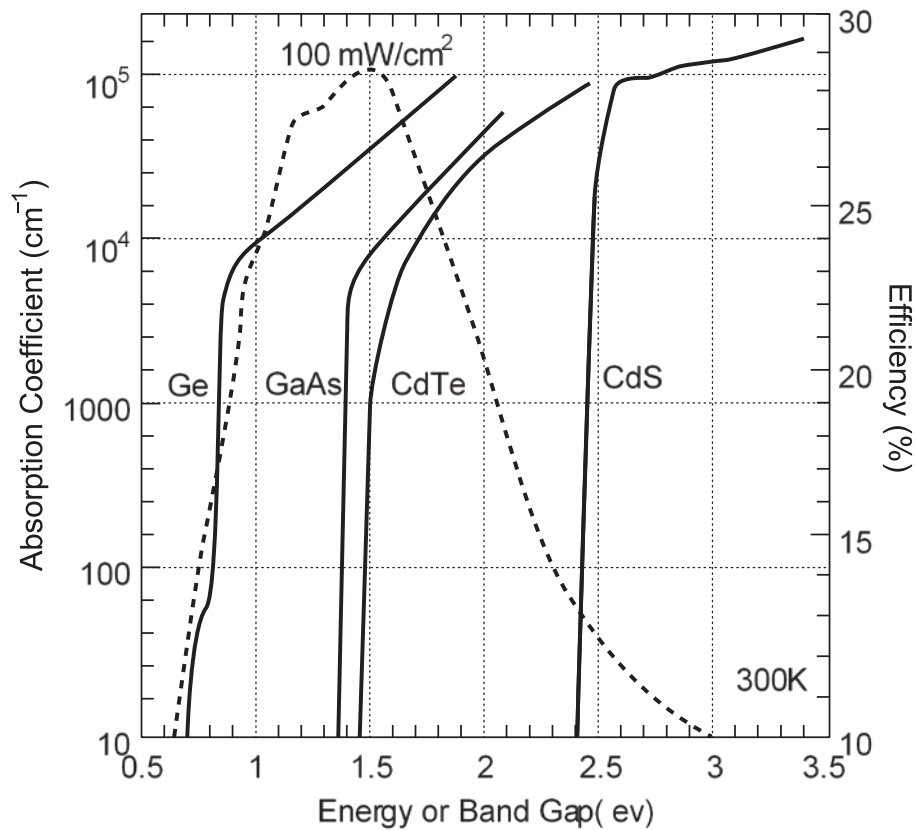


Рис. 1.15. Теоретична ефективність SE (пунктир) для спектрального випромінювання AM1,5 залежно від забороненої зони і коефіцієнта поглинання.

Також, CdTe демонструє стабільну і високоефективну люмінесценцію у видимому діапазоні (500 ~ 730 нм) [82]. Крім того, його високий коефіцієнт поглинання у видимій області (10^5 cm^{-1}) і той факт, що його оптоелектронні властивості практично не залежать від методів синтезу, роблять CdTe потенційним матеріалом для використання як в біоідентифікаторах [83], так і в світловипромінювальних пристроях [84] та фотоелементах [85].

Подальші успіхи у підвищенні ККД сонячних модулів на основі CdTe стримуються недостатчею фундаментальних знань про переважаючий вид і зарядовий стан власних точкових дефектів (ВТД) в тонких плівках кадмій телуриду, хоча дефектний стан в кристалах досліджено досить детально [73, 86, 87].

1.5. Дефектна підсистема CdTe

1.5.1. Власні точкові дефекти кадмію телуриду

Для цілеспрямованого створення матеріалу з потрібними та відтворюваними властивостями необхідно вміти моделювати структуру точкових дефектів CdTe, оскільки саме вони визначають основні його електричні параметри.

Вперше детально структуру власних дефектів в CdTe описав Нобель, використовуючи результати низькотемпературних вимірювань ефекту Холла [57]. Він також розрахував перші константи дефектоутворення в CdTe і відповідні значення термодинамічних функцій, використовуючи їх для прогнозування дефектної структури CdTe. Згідно [88], домінуючими зарядженими дефектами в CdTe, після його відпалу у насиченій парі Кадмію, є електрони та компенсуючі їх центри Cd_i^+ . Але, як показали високотемпературні вимірювання питомої електропровідності σ зразків нелегованого CdTe при $T = 760-1220^\circ\text{K}$ при відпалі у парі Кадмію, домінуючим дефектом в цих умовах буде не однозарядний, а двозарядний власний донор.

На думку Черна [89], основним донорним дефектом для області P_{Cd} повинен бути двозарядний донор. В ролі такого донора може виступати як Cd_i^{2+} , так і V_{Te}^{2+} . Зокрема, проводячи високотемпературні вимірювання ефекту Холла та моделювання дефектної структури CdTe, Черн [89] використовував значення ентальпії впровадження основного донорного дефекту – міжвузлового Кадмію – $\Delta H_{Cd_i^{2+}} = -2,28$ еВ, яке запропонував Нобель і для більшості випадків його моделі непогано узгоджувались з експериментом. Але згодом було отримано величину $\Delta H_{Cd_i^{2+}} = -1,1$ еВ [90], яка у 2 рази менша, ніж у Нобеля.

Фочук із співавторами [88], вважають, що домінуючим ВТД в нелегованому CdTe, після його відпалу у насиченій парі Кадмію при $T > 870$ К, скоріш за все, є Cd_i^{2+} . Експериментально визначене ними значення $\Delta H_{Cd_i^{2+}} = 2,1$ еВ близьке до запропонованого для Cd_i^{2+} Нобелем – 2,28 еВ і суттєво відрізняється від відповідної величини для V_{Te}^{2+} – 1,5 еВ. Це дозволяє

припустити, що домінуючим власним дефектом у CdTe після відпалу у насиченій парі Кадмію, слід вважати Cd_i^{2+} з ентальпією впровадження $\Delta H_{Cd_i^{2+}} \approx 2,1$ еВ, що практично співпадає з раніше запропонованим ними значенням $\Delta H_{Cd_i^{2+}} = 2,09$ еВ. Побудовані моделі дефектної структури нелегованого CdTe із значенням $\Delta H_{Cd_i^{2+}} = 2,09$ еВ задовільно узгоджуються з отриманими експериментальними результатами. В усьому температурному інтервалі 870-1070 К концентрація електронів n визначається концентрацією двократно йонізованих міжвузлових атомів Кадмію $[Cd_i^{2+}]$ і втручання у цей процес V_{Te}^{2+} можна прогнозувати лише при $T \ll 870$ К. При підвищенні температури до 1170 К, суттєво збільшується V_{Cd}^- , що може впливати на лінійність залежності $\lg(n)$ від $1000/T$ [88].

Крім міжвузлового атома Кадмію, на роль домінуючого донора в кристалах CdTe після відпалу у насиченій парі кадмію Cd, деякими авторами пропонується вакансія Телуру. Зокрема в роботі [91] вказано, що в температурному інтервалі до 1100 К домінують V_{Te}^{2+} , а при $T > 1100$ К – Cd_i^{2+} . Вінеке [92] вважає, що V_{Te}^{2+} є домінуючим дефектом при всіх температурах.

В останні роки робляться спроби розрахувати концентрацію дефектів в CdTe, виходячи лише з квантово-механічних та термодинамічних параметрів атомів Cd та Te [93]. Але ці обчислення теж поки що не прояснили ситуацію.

Тому, актуальним завданням є розрахунок дефектної структури кристала, виходячи з термодинамічних характеристик CdTe при його відпалі у насиченій парі Кадмію. А також уточнення ентальпії впровадження власного домінуючого дефекту в ґратку CdTe [94].

1.5.2. Домішкові дефекти у легovanому CdTe

Перспективність телуриду кадмію для створення різноманітних приладів функціональної електроніки стимулює дослідження, які спрямовані на вирішення низки актуальних технологічних задач. У першу чергу це стосується проблеми отримання об'ємних кристалів або шарів CdTe з високою дірковою провідністю, які є невід'ємною частиною випрямляючих структур з $p-n$

переходом. Зауважимо також, що на даний час відсутня надійна відтворювана технологія створення омичних контактів з малим питомим опором до p -CdTe. Аналіз літератури засвідчує, що типові акцепторні домішки мають низькі розчинність і коефіцієнти дифузії, навіть при високих температурах, а також достатньо великі енергії онізації [73, 95].

У зв'язку з цим актуальною задачею є пошук шляхів підвищення діркової провідності телуриду кадмію, одним з яких може бути легування матеріалу ізовалентними домішками (ІВД). Вони не завжди утворюють локальні рівні у забороненій зоні напівпровідника, однак, можуть стимулювати генерацію ВТД донорного або акцепторного типу. Останнє визначається співвідношенням кристалохімічних параметрів ізовалентної домішки та атома кристалічної ґратки, якого вона заміщає [96]. Крім того, ІВД повинна мати високу розчинність у матриці, оскільки концентрація генерованих ВТД не може перевищувати концентрацію домішки [97]. Відповідно, важливим завданням є досягнення високої діркової провідності телуриду кадмію шляхом коректного вибору типу ІВД та технології її введення.

Для отримання внаслідок ізовалентного легування ВТД акцепторного типу потрібно вибрати ІВД із врахуванням того, в якій підґратці відбувається заміщення. При цьому, згідно теорії, необхідно, щоб ефективний заряд телуриду кадмію Q_{CdTe}^* був меншим від ефективного заряду бінарної сполуки ($D \cdot Te$ чи $Cd \cdot D$), до якої входять ізовалентна домішка D [97]. Зауважимо, що нерівності $Q_{CdTe}^* < Q_{DTe}^*$ і $Q_{CdTe}^* < Q_{CdD}^*$ справедливі при виконанні відповідних нерівностей електронегативностей X елементів нових сполук, тобто $X_{Cd} > X_D$ і $X_{Te} > X_D$. Останнє впливає з виразу Полінга, який для бінарної сполуки АВ має вигляд [96]

$$Q_{AB}^* = C_0 \left[1 - \exp \left(\frac{X_A - X_B}{2} \right)^2 \right], \quad (1.5)$$

де C_0 – число пар зв'язків на атом. Для тетраедричної конфігурації, до якої відноситься і CdTe, $C_0=4$. Електронегативності Cd, Te та інших елементів II і VI груп таблиці Менделєєва, які можуть виступати в ролі ІВД наведено в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4. Кристалохімічні параметри деяких елементів II і VI груп

Елемент	Be	Mg	Ca	Zn	Cd	Ba	Hg	O	S	Se	Te
X	1,5	1,2	1,0	1,6	1,7	0,9	1,9	3,5	2,5	2,4	2,1
$r_{ков}, \text{Å}$	0,96	1,38	1,74	1,27	1,43	1,97	1,45	0,74	1,04	1,17	1,37

Аналіз даних таблиці 1.4 призводить до висновку, що нерівність $X_{Te} > X_D$ взагалі не виконується, а $X_{Cd} > X_D$ справедлива для всіх елементів II групи за винятком Hg. Натомість, найбільше остання нерівність виконується для Ba і Ca, які, власне, і були вибрані для легування телуриду кадмію [98].

Енергію йонізації електрично активних центрів можна знайти, використовуючи вирази для абсолютних значень їх питомого опору ρ_p або провідності σ_p та опору шару R_p , допустивши, що $\sigma_p(T)$ визначається, головним чином, експоненційним множником. Це підтверджується даними рис.1.16, з якого видно, що експериментальні залежності $R_p(T)$ в координатах $\ln R_p - 10^3/T$ являють собою прямі, нахил яких відповідає E_a . Розраховані значення енергій активації E_a з врахуванням сильної компенсації p -шару становлять ~ 40 мВ для CdTe:Ba та 100 мВ і 175 мВ для CdTe:Ca, відповідно [99].

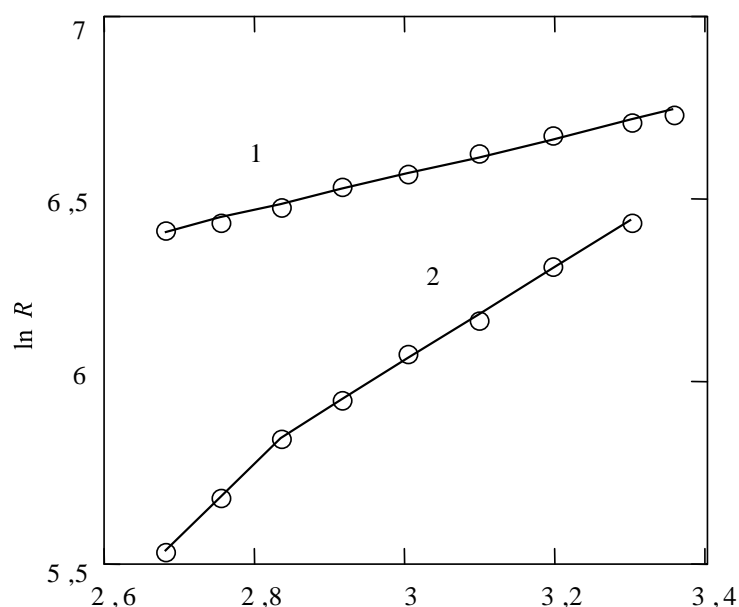


Рис. 1.16. Температурні залежності опору шарів CdTe:Ba (1) і CdTe:Ca (2).

Дефекти в CdTe порушують періодичну структуру, створюючи локалізовані електричні стани в забороненій зоні, і, відповідно, змінюють електричні та оптичні властивості. Типи дефектів, що контролюють електричні властивості, включають власні дефекти, хімічні домішки та їх комплекси. Власні дефекти і домішки можуть виникати в результаті заміщення або міжвузлового введення атомів. Наприклад, Te_i дає вакансію кадмію V_{Cd} , призводить до появи неглибоких акцепторних станів, а заміщення кадмію на місці телуру, Cd_{Te} , призводить до появи мілких акцепторних станів. Міжвузловий кадмій, Cd_i , дає початок відносно мілкому донорному стану, а міжвузловий телур, Te_i , – глибоким станам. Хоча мілкі стани можуть легко створюватися як акцепторами, так і донорами [100], отримане сумарне легування в об'ємі залежить як від імовірності утворення, так і від ступеня йонізації, які, в свою чергу, визначають ступінь компенсації бажаного акцепторного стану [44].

В CdTe як чужорідні атоми, так і донорні точкові дефекти типу Френкеля (V_{Cd} , Cd_i) і типу Шоттки (V_{Cd} , V_{Te}) визначають електричні властивості CdTe. Концентрації атомів і дефектів легуючої домішки не залежать одне від одного. Одним розумним поясненням легування кисню Чапніним [101] є утворення акцепторних комплексів, що складаються із структурного дефекту (ймовірно, вакансії кадмію) і домішки (наприклад, кисню). Також повідомлялося про подібні комплекси, такі як ($V_{Cd}-Cl$) і ($V_{Cd}-In$), а їхня енергія йонізації дірок була оцінена в 0,14 і 0,17 еВ, відповідно [102]. Відзначено, що енергія йонізації для кисню в тонких плівках CdTe злегка збільшується зі збільшенням концентрації кисню. Це відрізняється від того, що повідомлялося для Ge і Si [103]. Крім того, в експерименті Hsu у сильно легованих плівках CdTe не було виявлено звуження ширини забороненої зони. Мабуть, кисневі комплекси не обов'язково поведуться як прості донорні або акцепторні домішки [104].

На рис. 1.17 показані електричні питомі опори тонких плівок CdTe в залежності від концентрації кисню, визначені методом ІЧ-спектроскопії. На рис. 1.18 показані відповідні холлівські рухливості в залежності від концентрації носіїв, визначені за вимірюваннями Холла. З рис. 1.17 очевидно, що, хоча

питомий опір дещо знижується, коли кисень вводиться в тонкі плівки CdTe, значення все ще занадто високі (тобто не менше $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$). Це підтверджує висновок про те, що кисень, мабуть, не поводить себе як простий акцептор з енергією йонізації близько 0,1 еВ. Для дрібних акцепторів в CdTe енергія йонізації зазвичай повинна бути менше 0,05 еВ [105].

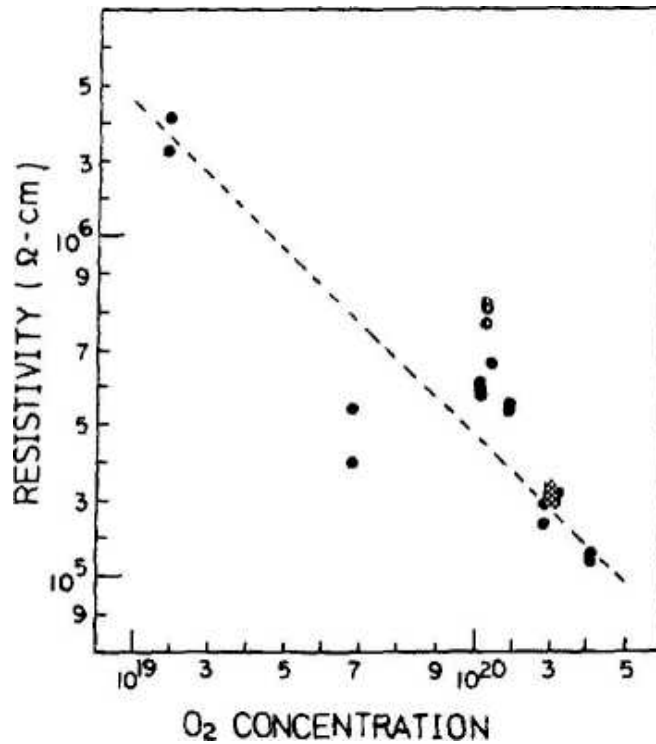


Рис. 1.17. Зв'язок між електричним опором і концентрацією кисню в тонких плівках CdTe.

Крім того, ефективна концентрація носіїв, визначена з даних, показаних на рис. 1.18, становить менше $3 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$. Це свідчить про те, що атоми кисню в CdTe не виявляють просту поведінку дрібного акцептора, хоча велика кількість кисню (10^{19} - 10^{20}cm^{-3}) містилася в тонких плівках CdTe [104]. Поведінка атомів кисню в якості ізоелектронних пасток з огляду на незначне зниження питомого опору при їх включенні ще належить перевірити.

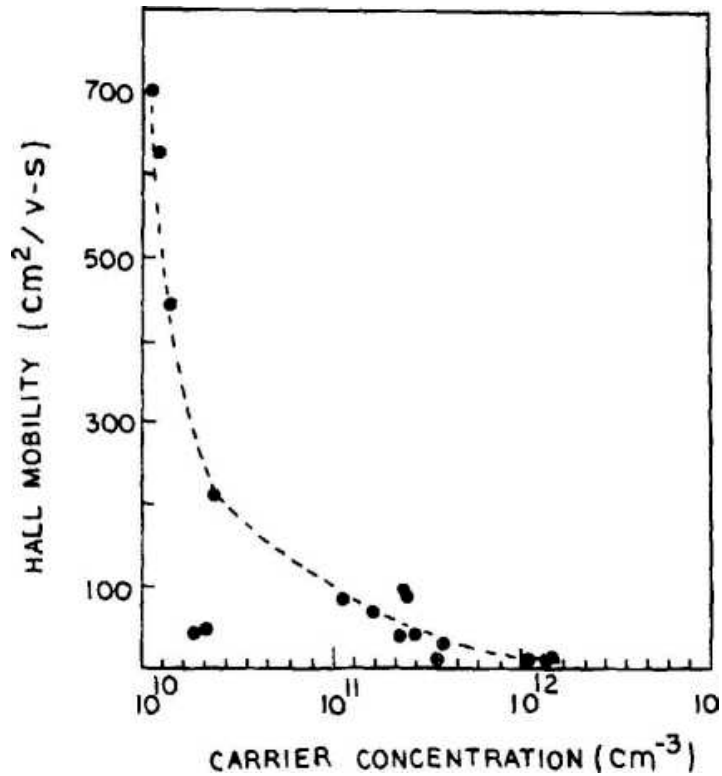


Рис. 1.18. Взаємозв'язок між рухливостями Холла і концентрацією носіїв тонких плівок CdTe, визначена вимірюваннями Ван-дер-Пау/Холла.

Оскільки процес компенсації в CdTe, легованому киснем, є більш складним, ніж вважалося раніше, потрібні додаткові експерименти, такі як електронний парамагнітний резонанс, і вимір впливу різних деформацій на спектри люмінесценції, перш ніж можна буде визначити фактичну структуру кисневих центрів [104].

Література до розділу

1–105

Розділ 2.

СИНТЕЗ ТА ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ, ТЕХНОЛОГІЯ ОСАДЖЕННЯ ТА КОНТРОЛЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ПЛІВОК CdTe

Наведено детальний опис технології синтезу сполуки CdTe, вирощування монокристалів, способу їх легування, осадження тонких плівок парофазними вакуумними методами, а також методами температурного відпалу. Описано методи контролю хімічного та фазового складу тонких плівок CdTe, які використовуються у дисертаційній роботі. Звернуто увагу на дослідження морфології поверхні та мікротвердості тонких плівок CdTe та описано відповідне обладнання для проведення досліджень. Описано легування та отримання шарів *p*-CdTe та формування наноструктурованих поверхневих шарів із водних розчинів LiNO₃ та Ca(NO₃)₂. Проаналізовано оптичні та спектральні методи дослідження, наведено опис застосовуваних у роботі спектральної установки, установки для дослідження λ -модульованих оптичних спектрів, установки для вимірювання спектрів фотолюмінесценції, дифракційного монохроматора, фотопомножувача. Проведено одержання та аналіз спектрів фотолюмінесценції, а також вимірювання електричних параметрів тонких плівок на основі CdTe.

2.1. Синтез бінарного CdTe, контроль відхилення від стехіометрії

CdTe відноситься до сполук, напівпровідникові властивості яких дуже чутливі до неконтрольованих домішок та до відхилення від стехіометрії навіть у незначних кількостях, тому це необхідно враховувати як на етапі вибору матеріалу, так і при проведенні технологічних процесів [106].

Синтез CdTe проводили шляхом сплавлення високоточних елементів кадмію (КД-0000) та телуру (ТВ-4) (згідно сертифікату, вміст основної речовини становив не менше ніж 99.9999% та 99.9997%, відповідно) у кварцових ампулах, які були взяті в стехіометричних співвідношеннях, з точністю до 10⁻⁴ г. Елементи

попередньо додатково очищали методом зонної плавки. Концентрація фонових домішок не перевищувала 10^{-5} ваг.% у вихідних компонентах [107].

Щоб запобігти можливому забрудненню матеріалу із стінок ампул, їх перед завантаженням промивали гарячим 30% розчином лугу (24 год.), дейонізованою водою і 1-2 години піддавали дії $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3) та повторно промивали дейонізованою водою. Для зменшення взаємодії CdTe з кварцом, ампулу графітизували при температурі 1073 К шляхом піролізу ацетону та прожарювали при 1373 К в атмосфері аргону.

Сплавляння компонентів спочатку проводили у горизонтальній печі, де ампулу поступово нагрівали до температури 673-773 К та витримували дві години для гомогенізації суміші. Потім температуру підвищували до 1073 К і витримували ще 4-6 годин. При одержанні телуридів необхідно забезпечити правильний температурний режим синтезу, щоб запобігти виникненню вибухів. Адже при нагріванні компонентів вище температури плавлення більшість ампул вибухає. Тому наприкінці синтезу ампулу близько години витримували вище температури плавлення ≈ 1393 К. Потім матеріал разом з пічкою поступово переводили у вертикальне положення і охолоджували. Внаслідок синтезу одержували полікристалічний матеріал. [108].

Оскільки CdTe є нестехіометричною сполукою, то при надлишку атомів кадмію чи телуру електрофізичні властивості матеріалу визначаються в обох підгратках власними дефектами. Вакансії аніонів та катіонні атоми у міжвузлях створюють у забороненій зоні донорні рівні, а вакансії катіонів та аніонні атоми у міжвузлях – акцепторні рівні.

Концентрація власних носіїв в кадмій телуридї в температурному діапазоні 300-700 К змінюється в межах $2,0 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^{14}$ см^{-3} . Це свідчить про те, що в кінетичних характеристиках основну роль в області кімнатних температур і вищих, відіграватимуть носії, поява яких зумовлена як домішками, так і власними дефектами та їх можливими комплексами [106].

2.1.1. Ізотермічний відпал

За методикою ізотермічного відпалу (рис. 2.1.), монокристалічні зразки кадмію телуриду з довільною початковою концентрацією носіїв струму приводять у рівновагу з шихтою, яка по складу лежить за межами області гомогенності зі сторони металу чи телуру. При відпалі температура є сталою, тому система, в цілому, термодинамічно визначена, і склад кристалу зафіксований. Після цього кристал досить довго відпалюється, щоб привести його у рівновагу з парою. [109].

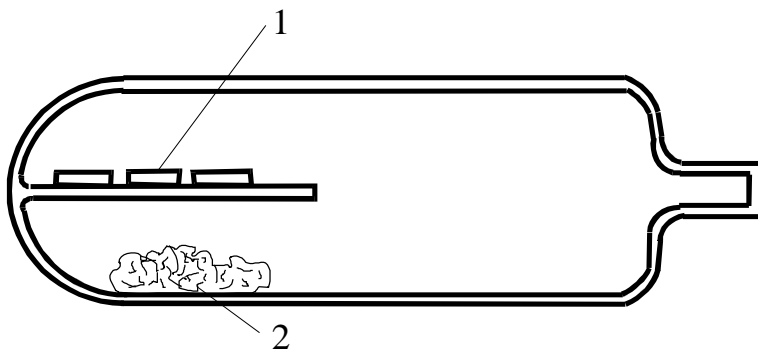


Рис. 2.1. Схема ізотермічного відпалу кристалів: 1 – кристали CdTe; 2 – шихта Cd (Te).

Ізотермічний відпал ефективний для тих випадків, коли лінії солідусу достатньо близько підходять до стехіометричного складу при температурі, яка значно менша від критичної точки плавлення, але ще достатньо висока для зрівноваження з фазою пари протягом певного проміжку часу (не дуже тривалого).

2.1.2. Двотемпературний відпал

На рис. 2.2. схематично зображена техніка проведення двотемпературного відпалу. Кристали телуриду кадмію розміщують в ізотермічно гарячій температурній зоні, а метал Cd або халькоген Te – в ізотермічно холодній. Склад кристалів можна варіювати в межах поля солідусу при зміні температури

холодної зони та тиску пари Cd або Te (температура кристалів залишається незмінною) [110].

Метод двотемпературного відпалу на практиці є цікавим для регулювання складу розплавів. При фіксуванні парціального тиску пари одного з компонентів і температури відпалу та при сталому співвідношенні двох компонентів в твердій фазі, система в цілому термодинамічно визначена і склад кристалів зафіксований [106].

Регулюючи склад сполук II–VI (насичення металом або халькогеном в їх області гомогенності) можна досить ефективно керувати величиною концентрації носіїв струму та типом провідності.

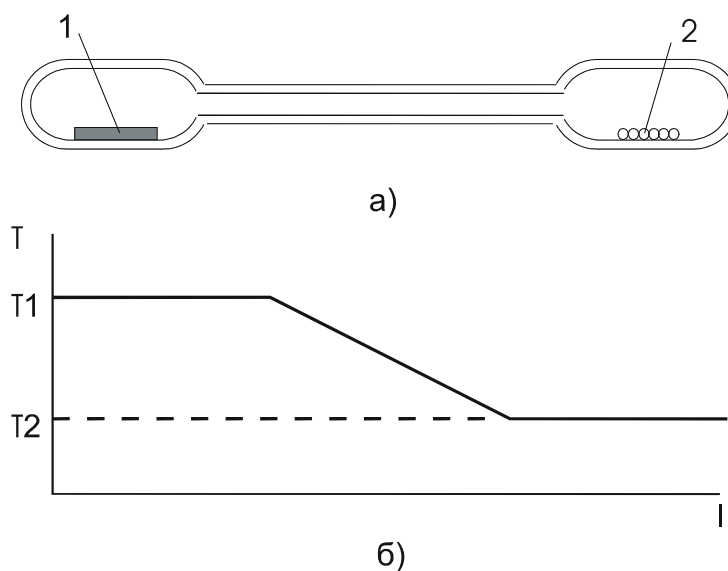


Рис. 2.2. Схема двотемпературного відпалу (а) та профіль температури (б): 1 – кристали CdTe; 2 – компоненти Te (Cd).

У дисертаційному дослідженні, при низьких значеннях температури відпалу T одержували матеріал n -типу провідності. Із підвищення температури спочатку спостерігалось спадання концентрації електронів n , аж до моменту настання n - p -переходу, а потім зростання концентрації дірок p . Підвищення температури відпалу T зміщувало значення парціального тиску кадмію, що відповідає термодинамічному p - n -переходу в сторону більш високих значень.

2.1.3. Отримання монокристалів CdTe

Монокристали CdTe отримували вертикальним методом Бріджмена [111]. Після витримки розплаву протягом 24 годин при 1393 К здійснювали направлену кристалізацію із швидкістю 3 мм/год. (рис. 2.3). Градієнт температури становив $\cong 10$ град/см в зоні кристалізації.

За допомогою струнної різки вирощені монокристали різали на шайби товщиною 3 мм. З монокристалів виготовляли прямокутні зразки для вимірювань. Спочатку зразки полірували алмазними пастами, потім знімали біля 10-15 мкм поверхні біхроматним травником (100 г $K_2Cr_2O_7$, 250 мл HNO_3 , 500 мл H_2O). Протравивши, зразки промивали водою та спиртом [112].

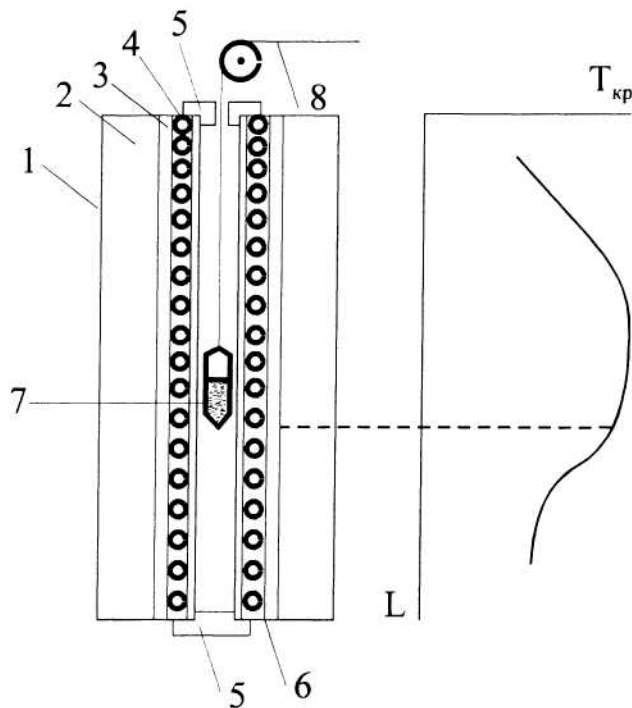


Рис. 2.3. Схематичне зображення конструкції печі для вирощування кристалів CdTe методом Бріджмена та її температурний профіль: 1 – кожух; 2 – азбестова теплоізоляція; 3 – екран; 4 – нагрівник; 5 – заглушки; 6 – керамічна трубка; 7 – ампула; 8 – механізм переміщення.

Контроль стану поверхні на існування деформацій, зумовлених механічною обробкою (різка, шліфування) проводили з допомогою металографічного мікроскопа ММР-4Р.

2.2. Отримання тонких плівок методом «гарячої стінки»

Одним з ефективних методів контрольованого формування дефектної структури плівок є процес утворення власних точкових дефектів при вирощуванні плівок з парової фази методом “гарячої стінки” за відносно невисоких температур. Метод “гарячої стінки” характеризується тим, що ріст відбувається в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги [113].

Головна особливість методу – наявність нагрітого екрану (гарячої стінки), який слугує для спрямування на підкладку випаровуваної речовини. При цьому виключаються втрати матеріалу, що випаровується, створюється можливість підтримання високого тиску пари речовини чи його різних компонент та зводиться до мінімуму різниця температур підкладки і джерела. Загальний вигляд конструкції та температурного профілю випаровувальної комірки для одержання плівок методом “гарячої стінки” наведено на рис. 2.4. Основні елементи – це випаровувальна комірка та тримач підкладок, які вміщені у вакуумну камеру із залишковим тиском газів $\sim 10^{-4}$ Па. В нижній частині комірки, яка виготовлена з кварцової трубки, міститься резервуар основного джерела випаровуючого матеріалу. Керування складом пари вихідного матеріалу і, відповідно, електричними властивостями конденсату в процесі вирощування здійснюється додатковим джерелом одного з компонент, що розміщене на одній осі з основним. Довжина кварцових трубок додаткового джерела вибирається таким чином, щоб запобігти тепловому нагріву від основного реактора [113].

Система забезпечена чотирма незалежними нагрівниками реакторів для випаровування основного матеріалу (T_B) і лігатур (T_D), підкладок (T_H) і стінок камери (T_C).

Масивний диск із електрохімічної міді з вмонтованим стрічковим танталовим нагрівником служить тримачем підкладок. Передача тепла від нагрівника до диска відбувається шляхом випромінювання. Масивність нагрівника (диска) на всіх етапах конденсації матеріалу створює гарну стабілізацію температури підкладок. Нагрівник з потужністю 30 Вт забезпечує

робочі температури діапазоном $T_{\text{п}} = 400 \dots 800$ К. Контроль температурних режимів вирощування плівок проводять з допомогою термопар «хромель-копель», які вмикають до приладів ВРТ-2. Це забезпечує стабілізацію температур до $0,5 \dots 1,0$ К [114].

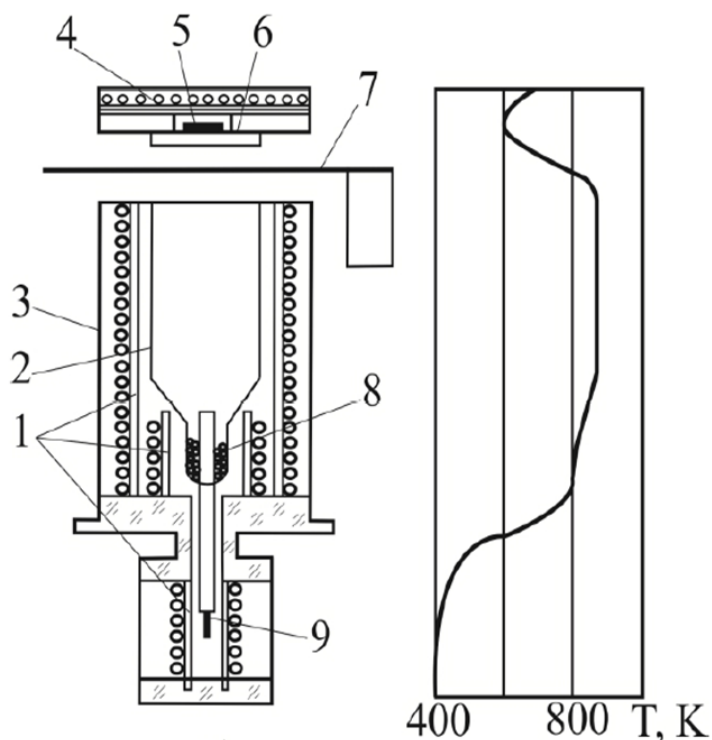


Рис. 2.4. Конструкція (а) та температурний профіль (б) випарувальної комірки для одержання плівок методом “гарячої стінки”: 1 – нагрівники стінок камери (основного і додаткового джерел); 2 – кварцова камера; 3 – радіаційний екран; 4 – нагрівник підкладок; 5 – підкладка; 6 – маска; 7 – механічна заслінка; 8 – джерело основного матеріалу; 9 – легуюче джерело.

При вирощуванні плівок вихідним матеріалом були синтезовані полікристалічні злитки напівпровідникових сполук. Виходячи з аналізу P - T - x діаграми випаровуваного матеріалу задавався температурний режим основного реактора випарувальної комірки. Заслінка, розміщена між тримачем підкладок та джерелом, слугувала для встановлення часу напилення і запобігала потраплянню частинок речовини на підкладку до встановлення вибраних режимів температур. Щоб запобігти конденсації пари матеріалу на шляху до

підкладки, температуру стінок камери завжди вибирають більшою на 50–100 градусів, ніж температуру головного джерела [113, 115].

Використовувалася наважка із наперед синтезованої сполуки CdTe. Температура її випаровування становила $T_B = (400 \div 500) \text{ }^\circ\text{C}$, а стінка камери розігрівалася до більших на 50 $^\circ\text{C}$ температур. Підкладки, на які осаджувалася плівка, знаходилися при $T_{II} = 200 \text{ C}$ [116].

2.3. Осадження тонких плівок методом відкритого випаровування у вакуумі

В якості наважки для випаровування нами використовувалася наперед синтезована сполука CdTe, а також механічна суміш компонентів із кадмію та телуру високого класу чистоти, взяті у відповідному співвідношенні. В останньому випадку дослідження процесу випаровування суміші показало, що найбільш ефективним є його здійснення в режимі, що відповідає умові утворення сполуки у випарнику. Цього можна досягнути вибором конструкції випарника та температури випаровування. Найбільш ефективними були випарники квазізамкнутого типу (відношення площі отвору до площі внутрішньої поверхні випарника складало $10^{-3} \dots 10^{-4}$). Вибір випарників такого типу обумовлений тим, що до складу наважки входять елементи, які мають при заданій температурі різні значення тиску насиченої пари (при 700 К тиск $P \leq 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$) [117].

Температуру випарника підвищували у два етапи. На першому етапі відбувалася десорбція газів з поверхні випарника, прогрівання наважки, а також частковий синтез сполуки. На другому – кінцевий синтез сполук та їх наступне випаровування. Нагрів наважок відповідних складів нижче або вище вказаних температур веде до нерівноважних процесів. У першому випадку може не відбутися синтез сполуки, а в другому – інтенсивно випаровується більш летючий компонент – халькоген. Для запобігання можливого потрапляння на підкладки забруднень, на початкових стадіях підігріву випарника використовували електромеханічну рухомию заслінку [3].

Режим випаровування сполуки задавали, виходячи із аналізу діаграм стану систем, а також P - T - x -діаграм. Тонкоплівкові наноструктури телуриду кадмію осаджувались методом паровфазної конденсації на підкладках в одному циклі за однакових технологічних факторів (різної товщини зразків). У якості підкладок використовували попередньо хімічно очищені підкладки із скла. Температура випарника змінювалася в межах $T_B = (500 — 600)^\circ\text{C}$, температура підкладки становила $T_D = 200^\circ\text{C}$, а час осадження $\tau = (60 — 420)$ с, як вказано в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Технологічні фактори осадження конденсатів CdTe у відкритому вакуумі на підкладки із скла

Номер зразка	Температура випарника, $T_B, ^\circ\text{C}$	Час осадження, τ , с	Товщина, d , нм
1	500	210	540
2	550	210	1485
3	550	420	3915
4	600	210	1620
5	600	420	2160
6	550	300	2160
7	550	240	1620
8	550	180	675
9	550	120	540
10	550	60	270

2.4. Методи контролю хімічного та фазового складу тонких плівок CdTe

2.4.1. Мікрохімічний аналіз

Мікрохімічний аналіз проводили методом фотометрії [118]. Зв'язок між умовами синтезу та складом встановлювали двома різними методами. За першим методом насичення зразків проводилося в кварцових герметичних ампулах у присутності просторово відокремленої від CdTe фази Cd або суміші Cd і CdTe. Ампули були частково заповнені аргоном (в.ч.) до тиску $3 \cdot 10^4$ Па або графітізовані і вакуумовані до $1 \cdot 10^{-2}$ Па при кімнатній температурі. За температурною залежністю тиску насиченої пари кадмію розраховували тиск пари кадмію. Провівши відпал, ампули спочатку охолоджували, а потім витягували з печі. Концентрацію розчиненого кадмію знаходили згідно методу витягання. Відому кількість насиченого кадмієм препарату поміщали в ампулу, яку вакуумували і герметизували, а потім проводили відпал в ізотермічних або неізотермічних умовах. При відпалі кристалів Cd переходив у парову фазу, а потім, при охолодженні ампули, конденсувався на її стінках. Кількість Cd і Te в такому конденсаті визначали методом фотометрії [118].

Згідно другого методу, як початкові речовини використовували заздалегідь очищений Cd і Te. Їхні маси вимірювали з високою точністю. Синтез телуриду кадмію проводили так, як описано вище. Після відпалу ампулу охолоджували, а Cd, що знаходився в паровій фазі, конденсувався на стінці ампули, і його кількість визначали методом фотометрії. Пару кадмію приймали за ідеальну. Даний метод базується на виготовленні еталонних зразків [118].

2.4.2. Дослідження фазового складу

X-променеві дифрактограмні дослідження проводились на дифрактометрії ДРОН-3 у хромовому випромінюванні ($K_{\alpha 1} = 2,2890 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2} = 2,2935 \text{ \AA}$, $K_{\beta} = 2,08 \text{ \AA}$) в діапазоні кутів сканування $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 110^{\circ}$ за методом порошків у геометрії Брегга-Брентано. Випромінювання $K_{\alpha 2}$ і K_{β} не відфільтровували.

В дифрактометрії полікристалів використовується препарат у вигляді порошка (10 мкм), який наносили на кварцову кювету, попередньо змащену шаром вазеліну (аморфною речовиною). Порошок злегка притискувався скляною пластинкою, що створювало площинність зразка. Зусилля при притисканні були мінімальні, щоб не створювалися деформаційні напруження у зернах. Аналіз дифрактограм проводився за допомогою програми FullProf, яка використовує метод Рітвельда [119].

2.5. Дослідження морфології поверхні та мікротвердості тонких плівок на основі CdTe

Для проведення металографічних досліджень зразків поверхня повинна мати мінімальні пошкодження. Основними пошкодженнями є деформація матеріалу при його різці. Товщина порушеного шару залежить від методів різки і може сягати кількох сотень мікрон. Після різки шайби закріплювали на станок і обробляли на скляній план-шайбі з використанням порошоків карбиду кремнію M10-M5, що давало змогу зменшити товщину порушеного шару до 40 мкм. Після цього зразки полірувались, залежно до їх подальшого використання, або за допомогою алмазних паст АСМ 3-1, або хіміко-механічним способом. Після полірування зразки обов'язково промивалися у воді, розбавленій в азотній кислоті (1:10) і знову у воді. По глибині порушеного шару, протравленого у селективному травнику, оцінювали якість полірування, яку визначали шляхом спостереження у світловий мікроскоп. Товщину порушеного шару було доведено до кількох мікрон. Цього достатньо для використання зразків в експериментах по відпалу і для фізичних вимірювань. Електролітичне травлення, яке повністю видаляє порушений шар, добре використовувати для створення гетероструктур (ГС) [112].

Також поверхню зразка досліджували на металографічному мікроскопі ММР-4Р. Він дозволяє вивчати об'єкти як в світлому полі при косому та прямому освітленні, так і в темному полі та в поляризованому світлі.

Мікротвердість зразків при навантаженні 50 г визначали на приладі ПМТ-3.

2.5.1. Поверхнєве легування як спосіб модифікації властивостей

Базові кристали телуриду кадмію вирощувались за класичним методом Бріджмена з розплаву, не містили легуючих домішок і володіли власно-дефектною електронною провідністю. Дослідження їх електричних властивостей дозволили встановити *n*-тип провідності і питомий опір $\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Взірці володіли електронною провідністю величиною $\sigma \approx 0,05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в області кімнатних температур [120].

Підкладки типорозміром $4 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$ отримувались різкою механічною струною з об'ємного кристалу CdTe з питомим опором $\sim 20 \text{ Ом см}$ при 300 К. Вихідні компоненти для синтезу злитків брали чистотою 99,999.

Підкладки перед легуванням проходили поетапне механічне та хімічне полірування в розчині $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3=4:20:10$, а далі ретельне відмивання в дистильованій воді і сушку [121]. В результаті даних обробок поверхня підкладок сприймається візуально дзеркальною, без будь-яких помітних механічних пошкоджень, а при збудженні He-Ne-лазером володіє слабкою крайовою люмінесценцією. Провівши кип'ятіння підкладок у водяних суспензіях LiNO_3 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ їхні поверхневі шари змінили електронну провідність на діркову, що підтвердилося зміною знаку термо-ЕРС. Після закінчення процесу дифузії, тривалість якого була обрана 15хв, 30хв, 45хв, 60хв, дані зразки 3-5 разів промивалися ретельно в кип'ячій дистильованій воді для видалення залишків солей. Слід зазначити, що дифузійний *p*-шар утворюється на всіх поверхнях підкладки досліджуваних зразків [121].

Легування домішкою Li здійснювалося методом дифузії з парової фази у запаяній кварцовій ампулі при 980°C та часом дифузії не менше 1,5 години. При чому підкладка CdTe та дифузانت LiNO_3 знаходились у протилежних кряях ампули.

Хімічним осадженням на одну з великих сторін пластинки наносилися смужки золота, які відігравали роль омичних контактів до дифузійного шару. Омичність контактів та дірковий тип провідності отриманих шарів підтверджується лінійністю їх вольтамперних характеристик. Слід відмітити, що

аналогічні контакти до базових підкладок є нелінійними, що вказує на присутність між Au і *n*-CdTe потенціального бар'єру. Енергії активації E_a електрично активних центрів легування Ca та Li шарів знаходилися з температурних залежностей опору R між двома омичними контактами. Температура змінювалася в межах 300-480 К і підтримувалася в процесі вимірювання ВАХ з точністю до $\pm 0,5$ К [120].

2.5.2. Отримання шарів *p*-CdTe

Складність отримання шарів з дірковою провідністю – одна із серйозних проблем, що виникає при створенні бар'єрних детекторів на базі CdTe. Важливість бар'єрних детекторів пояснюється тим, що вони можуть бути активними областями електронних приладів на основі *n*-CdTe, а також неінжектуючими (омичними) контактами до *p*-CdTe [122]. Необхідність використання високотемпературних технологічних процесів, при яких починають проявлятися характерні для широкозонних сполук II–VI ефекти самокомпенсації є головною перешкодою отримання високої домішкової провідності [54]. Це зумовлює пошук інших технологій, які б забезпечували значну концентрацію електрично активних акцепторних центрів при значно нижчих температурах T [122]. У даному випадку перспективним може бути легування матеріалу ІВД, які володіють високою розчинністю у напівпровідниках при відносно низьких температурах T . Також особливістю ІВД є те, що вони стимулюють генерацію ВТД донорного або акцепторного типу, концентрація яких може бути сумірною з концентрацією введеної ІВД, не утворюючи у забороненій зоні напівпровідника власних локальних центрів [123].

Підвищення провідності шарів *p*-CdTe може відбуватися за рахунок зміни інгредієнта відпалу. Тому для отримання шарів CdTe з дірковою провідністю відпал підкладинок *n*-CdTe проводили у киплячій водянній суспензії солі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Апробація даного способу проводилась на спеціально створеній партії (6 штук) підкладинок розміром $4 \times 4 \times 1$ мм³, що були вирізані з однієї шайби з питомим опором ≈ 1 Ом·см. Їх попередні механічне та хімічне полірування не

відрізнялись від використаних у прототипі [122]. Потім половина підкладинок проходила обробку у киплячій водянній суспензії солі $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, а інша половина – солі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Далі для вимірювання опору R_p отриманих шарів $p\text{-CdTe}$ на одну з більших сторін всіх відпалених підкладинок наносились золоті контакти однакової конфігурації. Енергетичний нахил температурних залежностей R_p всіх зразків становив ≈ 40 меВ, що співпадає з глибиною залягання акцепторних рівнів Te_i . В результаті, абсолютне значення опору R_p групи підкладинок, які пройшли відпал у водянній суспензії $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, майже у два рази менше, ніж для зразків, відпалених у $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, що є наслідком вищої концентрації в розчині йонів Ca у порівнянні з іонами Ba за однакових умов. Зауважимо, що це узгоджується з даними [124], згідно яких розчинність солі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ утричі перевищує розчинність $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при 100°C . До того ж, солі Ca є значно менш токсичнішими ніж солі Ba [122].

2.6. Методики досліджень оптичних властивостей

Оптичні властивості базових підкладок визначалися за добре відомими методиками досліджень оптичного пропускання (ОП) та оптичного відбивання (ОВ). Завдяки ним визначено ширину забороненої зони (E_g) та природу центрів, які відповідають за особливості енергетичної структури і спричиняють рекомбінаційні процеси у вихідному матеріалі [125].

Щоб доповнити та перевірити результати, проводилися дослідження спектрів ОП (T_ω). Типовий спектральний розподіл інтенсивності опромінюючих квантів світла без будь-яких особливостей є характерним для досліджуваних кристалів. Спостерігається різкий спад інтенсивності в області значень енергій фотонів $\hbar\omega$ близьких до E_g для досліджуваних зразків. Даний спектр визначається оптичними процесами на довгохвильовому краї поглинання. Граничне значення $\hbar\omega$ корелює із значенням E_g при відповідній товщині зразків для всіх досліджуваних матеріалів [98, 126].

2.6.1. Метод оптичного пропускання

Одним із базових методів діагностики властивостей отриманого матеріалу і приладів є ОП, яке органічно пов'язане з відповідними процесами при оптичному поглинанні. Відповідно, за отриманими результатами вивчення пропускання можна одержати важливі відомості щодо базових властивостей матеріалу [127].

Наразі важливим є проведення швидких і коректних досліджень ОП. Одним з оптичних приладів, що використовується, може бути спектрофотометр СФ-26, який дозволяє проводити дослідження у спектральному діапазоні 0,186-1,1 мкм ($\approx 6,66-1,13$ еВ). Роздільна здатність (дисперсія) складає 0,025 еВ/мм. Оптична система є автоколімаційною. Згідно області досліджуваних довжин хвиль використовуються наступні джерела випромінювання суцільного спектра: 1) лампа розжарювання (0,34-1,10 мкм); 2) дейтерієва лампа (0,186÷0,350 мкм). Вони розташовуються перед вхідною щілиною СФ-26 і відповідні оптичні величини пропускання реєструються киснево-цезієвим (в діапазоні 0,60-1,10 мкм) та сурм'яно-цезієвим (для спектральної області 0,186-0,650 мкм) фотоелементами. Вимірювання здійснюються співставленням інтенсивностей вихідного світлового потоку крізь вільний отвір пластини I_0 та опромінення через зразок I_d . Ширина щілини СФ-26 регулюється відповідно до вільного проходження світла і на вимірювальному приладі виставляється значення "100%". Досліджуваний зразок задає значення інтенсивності випромінювання, яке порівнюється з I_0 .

Проводилося дослідження оптичного поглинання в області довгохвильового краю. На рис. 2.5. наведена блок-схема розробленої і виготовленої оптичної установки. Монохроматор МДР-2 (4) використовувався в якості спектрального приладу. Значення спектрального діапазону задавалося відповідною дифракційною ґраткою, а саме 1200 шт/мм (обернена лінійна дисперсія $13 \text{ \AA}/\text{мм}$). На виході МДР-2 розміщувався фотоприймач (5).

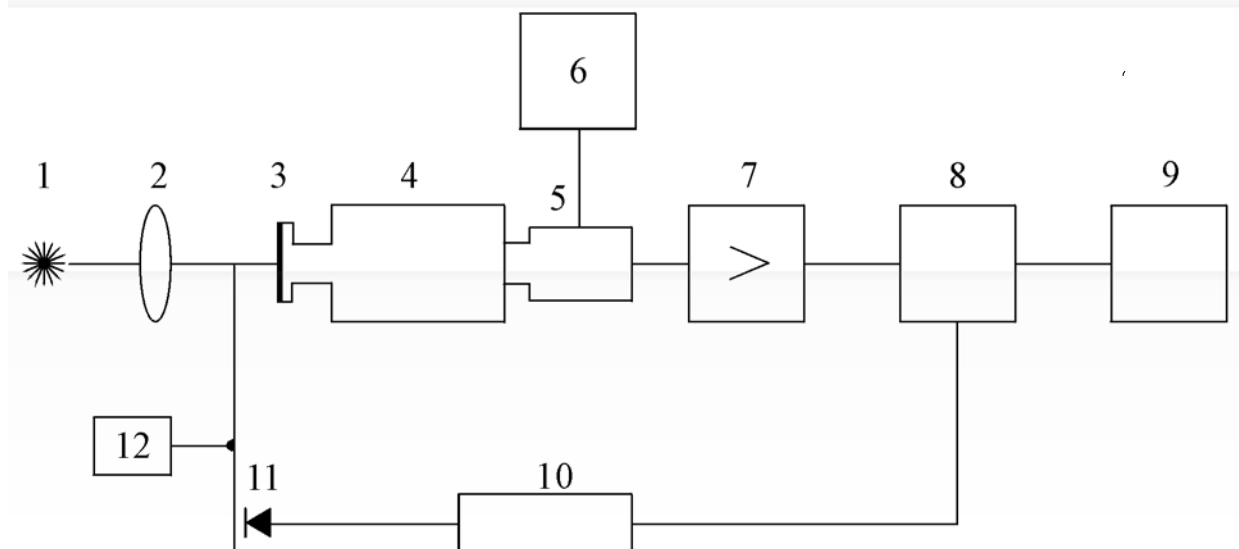


Рис. 2.5. Установка для вивчення оптичного поглинання:

1 – джерело випромінювання; 2 – кварцовий конденсор; 3 – досліджуваний зразок; 4 – монохроматор МДР-2; 5 – фотопомножувач; 6 – блок живлення фотопомножувача; 7 – підсилювач селективний У2-6; 8 – синхродетектор КЗ-2; 9 – самописець КСП-2; 10 – підсилювач опорного сигналу; 11 – фотодіод; 12 – обтюратор.

Вимірювання слабкого крайового випромінювання здійснювалися з використанням фотоелектронного помножувача ФЕП-39А, ФЕП-79 або ФЕП-112 (із блоком живлення (6) ВС-23). Гладкий монотонний спектр випромінювання для оптичного поглинання одержувався від галогенної лампи ELC/C (1). Спектр фокусувався на досліджуваний зразок, розташований перед МДР-2. Для вимірювання слабких сигналів застосовували обтюратор із стандартною системою синхронного детектування. Сигнал реєструвався на селективному підсилювачі У2-6 (8) та послідовно під'єднаному синхродетекторі КЗ-2 (9). Фотодіодом (11) реєструвалася частота модуляції. Результуючий сигнал записувався самописцем КСП-2 (12). Похибка вимірювань на даній установці $\cong 3\%$ [128].

2.6.2. Метод оптичного відбивання

ОВ досліджувалося на установці, вказаній на рис. 2.6. Основна особливість методики полягає у використанні замість лазера ЛГН-21 джерела світла з гладким однорідним спектром. Спеціальна галогенна лампа ELC/C (1) є найбільш близькою до такої умови. Випромінювання лампи фокусувалося на досліджуваній зразок з допомогою кварцової лінзи (2). Достовірну інформацію отримували, забезпечуючи ретельне юстування відбитого променя на кварцовий конденсор (4), а потім на вхідну щілину спектрального приладу (5). Вимірювання проводилося методом λ -модуляції. Отримувалися характерні диференціальні криві. Сингулярності кривих дозволяли визначитися з характером оптичних процесів у крайовій області, визначити енергетичну структуру та її параметри [129].

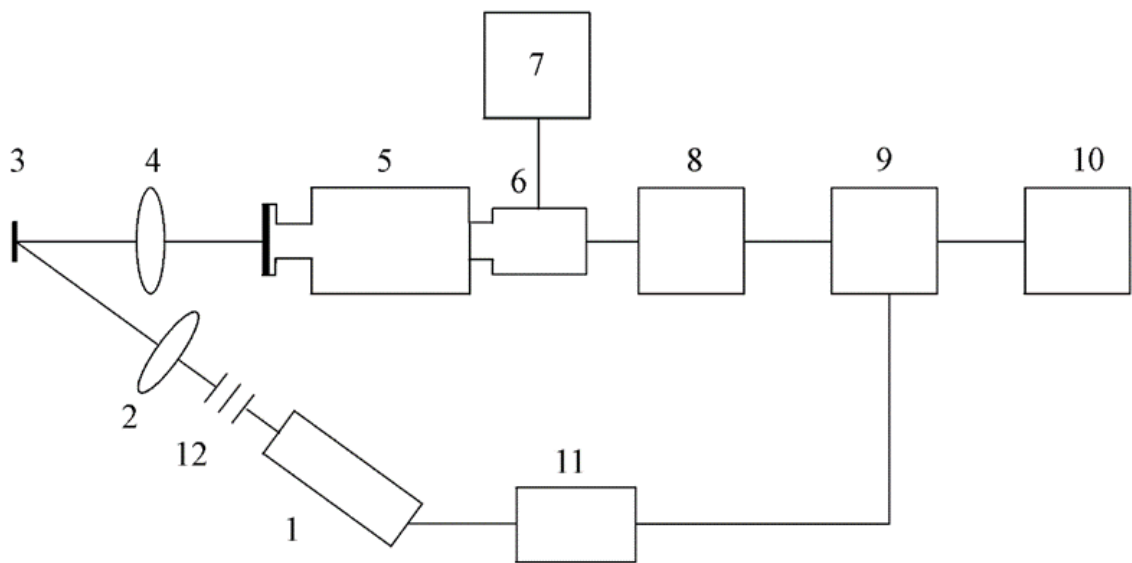


Рис. 2.6. Установа для оптичного відбивання:

1 – лазер ЛГН-21; 2 – кварцова лінза; 3 – досліджуваний зразок; 4 – кварцовий конденсор; 5 – монохроматор МДР-23; 6 – фотопомножувач; 7 – блок живлення фотопомножувача; 8 – підсилювач селективний У2-6; 9 – синхродетектор В9-2; 10 – самописець КСП-2; 11 – блок живлення лазера; 12 – набір послаблюючих світлофільтрів.

Дослідження, проведені в області енергій фотонів $\hbar\omega \leq E_g$, давали можливість провести інтерпретацію механізмів оптичних процесів за участю центрів. Слід відмітити, що стан поверхні можна було визначати на отриманих гетероструктурах і, таким чином, отримати першу характеристику їх досконалості. Особливої ретельності при вивченні властивостей спеціально модифікованих поверхонь вимагало оптичне юстування [130].

Передбачалася можливість проведення досліджень впливу поляризованого випромінювання на оптичні процеси. Для цього використовувався оптичний поляризатор, який розташовувався перед зразком після фокусуєчої кварцової лінзи. В такий спосіб визначалися властивості поляризованого відбивання, зумовленого оптичними міжзонними переходами і за участю локальних енергетичних центрів. Для цього, окрім ретельного юстування оптичного променя на зразку також розроблена конструкція і виготовлено тримач, який передбачав можливість обертання досліджуваного зразка у площині, що перпендикулярна до напрямку поширення променя. Така методика дозволяла визначити положення зразка, що відповідає максимальній величині оптичного сигналу I_{max} . Зміна кутового положення зразка на 90° забезпечувала можливість вимірювання мінімального за величиною сигналу I_{min} . За допомогою певних аналітичних виразів отримувалися відомості щодо зміни стану поляризації ОВ на відповідній довжині хвилі.

2.6.3. Метод λ –модуляції

Методи досліджень спектрів оптичного пропускання, відбивання та люмінесценції є класичними і за результатами характеризуються досить широкими і часто безструктурними кривими. Поряд з тим, досліджувані гетерошари та виготовлені на їх основі прилади (фотодетектори, випромінювачі тощо) також характеризуються певними оптичними процесами. Властивості пристроїв часто визначаються досконалістю кристалічної ґратки базового матеріалу, його зонною структурою, особливостями конструкції, обробкою і станом поверхні тощо. Тому важливим є виявлення смуг у спектрах, визначення

їх властивостей і природи та встановлення можливостей керування ними з метою надання виготовленим приладам необхідних характеристик, параметрів і властивостей.

Для підвищення точності вимірювань і чутливості до особливостей оптичних процесів використовувався метод λ -модуляції [131]. Модуляційна спектроскопія дозволила за особливостями диференційних спектрів пропускання T'_ω , відбивання R'_ω та випромінювання N'_ω визначити параметри і характеристики CdTe:Ca, CdTe:Li, CdTe:O [128].

Складові спектрів можна дослідити за ефективним способом модуляції певних параметрів (зовнішніх чи внутрішніх). Періодична зміна довжини хвилі - один з них. Відповідний метод дістав назву λ -модуляція. Згідно методу, тонка структура спектрів (його складові) визначається при вимірюванні змін, зумовлених періодичною дією незначного за величиною збурення [132], яке здійснюється спеціально розробленим модулятором. Внаслідок дії збурення випромінювання, що виходить з монохроматора, незначно змінює довжину хвилі за законом:

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \cos \Omega t \quad (2.1)$$

В рівнянні (2.1) Ω - частота модуляції, а $\Delta\lambda$ - амплітуда модуляції. В результаті, на виході з фотоприймача сигнал буде змінюватися відповідно:

$$I(\lambda) = I(\lambda_0 + \Delta\lambda \cos \Omega t) \quad (2.2)$$

Коли $\Delta\lambda$ малі, такий сигнал буде розкладатись в наступний ряд [133]

$$\begin{aligned} I(\lambda) = & I(\lambda_0) + \left(\frac{dI}{d\lambda}\right)_{\lambda_0} \Delta\lambda \cos \Omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 I}{d\lambda^2}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \cos^2 \Omega t + \\ & + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 I}{d\lambda^3}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^3 \cos^3 \Omega t + \dots = I(\lambda_0) + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 I}{d\lambda^2}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 + \\ & + \left[\left(\frac{dI}{d\lambda}\right)_{\lambda_0} + \frac{1}{8} \left(\frac{d^3 I}{d\lambda^3}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \right] \Delta\lambda \cos \Omega t + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 I}{d\lambda^2}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^2 \cos 2\Omega t + \\ & + \frac{1}{24} \left(\frac{d^3 I}{d\lambda^3}\right)_{\lambda_0} (\Delta\lambda)^3 \cos^3 \Omega t + \dots \end{aligned} \quad (2.3)$$

В одержаному рівнянні доданки з множниками $\cos\Omega t$, $\cos 2\Omega t$, $\cos 3\Omega t$ відповідають за першу, другу та третю похідні диференціального спектра. Систему синхронного детектування налаштовують на частоту Ω , 2Ω і т.д. та обирають відповідну складову (виключаючи решту). На ретельно обраній частоті Ω , 2Ω і т.д вимірюють диференціальні криві. Експериментальні похідні вихідного спектра, що отримуються, надають характеристику відповідному механізму оптичних процесів [131].

Вимірюваний сигнал реєструвався за допомогою системи синхродетектування, яка на частоті модуляції Ω випромінюваних сигналів дозволяла також вимірювати диференційні спектри першої похідної оптичного сигналу.

Дослідження λ -модуляції здійснювалося згідно найбільш поширеної методики отримання періодичних механічних коливань відбиваючого дзеркала, розташованого на вході монохроматора [134]. Тому був сконструйований та виготовлений головний вузол для модуляції світла (рис. 2.7).

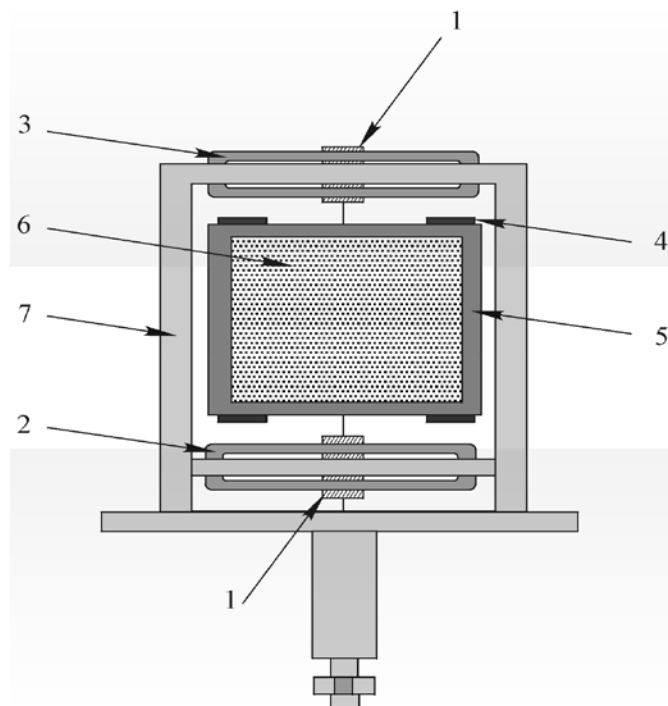


Рис. 2.7. Схема модулятора оптичного випромінювання: 1 – підшипники; 2, 3 – електричні котушки; 4 – автономні постійні магніти; 5 – внутрішня дерев'яна прямокутна рама; 6 – відбиваюче дзеркало; 7 – зовнішня металева рама.

Згідно своїх механічних властивостей він забезпечує істотний діапазон робочих частот модуляції в межах від 10 до 200 Гц у порівнянні з відомими конструкціями та підвищує стабільність вимірювань [131].

Оптичні спектри поглинання, відбивання та люмінесценції вимірювались на одній універсальній оптичній установці, представленій на рис. 2.8.

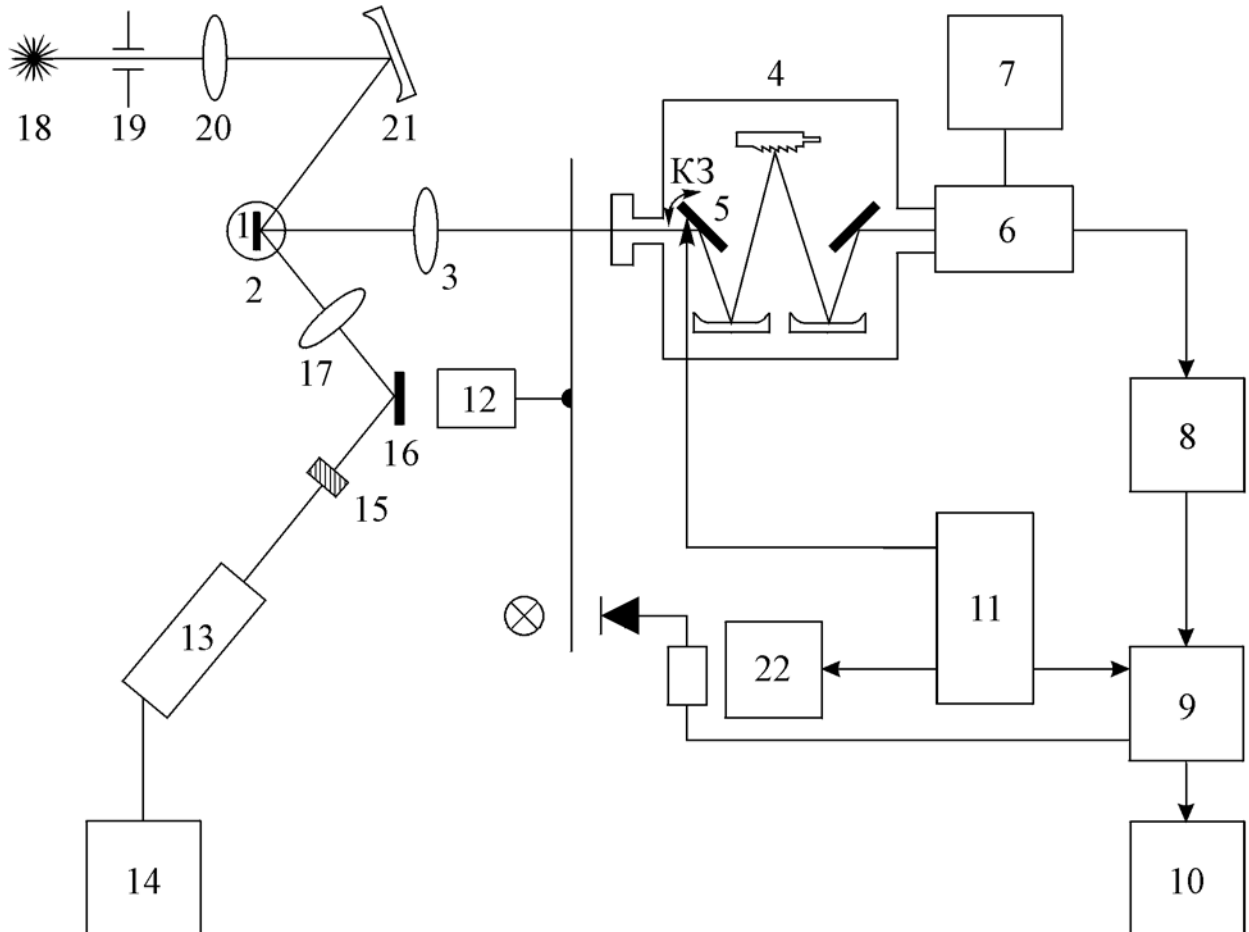


Рис. 2.8. Установка для дослідження λ -модульованих оптичних спектрів: 1 – досліджуваний зразок; 2 – тримач зразка; 3, 17, 20 – фокусуючі лінзи; 4 – монохроматор МДР-23; 5 – модулятор (коливне дзеркало); 6 – фотопомножувач; 7 – блок живлення фотоприймача; 8 – селективний підсилювач В6-9; 9 – синхродетектор КЗ-2; 10 – самописець КСП-2; 11 – звуковий генератор ЗГ-10; 12 – обтюратор; 13 – лазер ЛГН-21; 14 – блок живлення лазера; 15 – система каліброваних світлофільтрів; 16 – відбиваюче плоске дзеркало; 18 – джерело випромінювання (галогенна лампа) ELC/C; 19 –діафрагма; 21 – увігнуте обертальне дзеркало; 22 – вольтметр.

Беручи до уваги однакову характеристику приладів при різних дослідженнях, доцільним є можливість проводити коректне співставлення отриманих результатів. Досліджувані зразки розміщувалися на тримачі (2) спеціальної конструкції, яка забезпечувала переміщення зразка перпендикулярно напрямку оптичного випромінювання на спектральний прилад МДР-23. Важливо, що об'єкти досліджень можна обертати навколо вертикальної вісі та змінювати кут в межах $0 \div \pm 90^\circ$ із точністю 1° . Також зразок можна переміщувати по вертикалі (догори або донизу) та по горизонталі (перпендикулярно до оптичної рейки).

Важливим для оптичних вимірювань є їх подібність до досліджень за класичною методикою (рис. 2.8). За цим принципом від зразка (1) світловий потік збиральною лінзою (3) фокусується на вхідну щілину спектрального приладу (4). На його виході оптичне випромінювання реєструється фотоприймачем (6). Фотосигнал посилається на систему синхронного детектування (8, 9). Для відповідних вимірювань за принципом λ -модуляції включається модулятор (коливне дзеркало) (5) електричним сигналом (напругою) звукового генератора ЗГ112-2 (11). З нього сигнал також подається на синхронізуючий вхід детектора (9). Модулятор розташовується на вході спектрального приладу, а тому при необхідності вимірювань звичайних (не модульованих) оптичних спектрів поглинання, відбивання, люмінесценції і фотопровідності він не включається.

2.7. Методика дослідження фотолюмінесценції тонких плівок CdTe

Базові сполуки бінарних хальногенідів Cd характеризуються незначною інтенсивністю люмінесценції. Дослідження, проведені при фотозбудженні випромінюванням лазера ЛГН-21 із довжиною хвилі $\lambda_m = 0,337$ мкм ($\hbar\omega \sim 3,68$ еВ) дозволили встановити їхні спектри випромінювання. Проведено визначення можливих механізмів рекомбінації, що дозволило встановити визначальний вклад енергетичних центрів, що утворюються ВТД власної кристалічної ґратки. При цьому, домінуючу роль відіграють вакансії в підґратках

металу V_A і халькогену V_B (дефекти Шотткі) та міжвузлові атоми A_i і B_i або пара, що складається з міжвузлового атому і вакансії, тобто V_A-A_i або V_B-B_i (дефекти Френкеля).

Дослідження фотолюмінесценції (ФЛ) кадмій телуриду n -типу провідності показали її малу ефективність при 300 К. Отриманий результат можна пояснити домінуючими процесами безвипромінювальних переходів носіїв заряду, які утворюються ВТД кристалічної ґратки. Рекомбінація через утворені глибокі центри (0,6÷0,8 еВ) не супроводжується утворенням випромінювання. Для його можливого спостереження використовувалися фотоприймачі з чутливістю у інфрачервоній області [135].

Оптичні властивості базових підкладок визначалися за добре відомими методиками досліджень ФЛ та ОП. Завдяки ним визначено ширину забороненої зони (E_g) та природу центрів, які відповідають за особливості енергетичної структури та спричиняють рекомбінаційні процеси у вихідному матеріалі [136].

2.7.1. Методика вивчення спектрів фотолюмінесценції тонких плівок CdTe

Люмінесценцію досліджували (рис. 2.8) шляхом збудження азотним лазером ЛГН-21 (13) з довжиною хвилі випромінювання $\lambda = 0,337$ мкм. Це відповідає енергії фотонів 3,68 еВ. Промінь лазера обертальним дзеркалом (16) фокусувався лінзою (17). За допомогою системи каліброваних світлофільтрів (15) інтенсивність збудження люмінесценції L променя при необхідності можна змінювати. Досліджуючи оптичні процеси поглинання і відбивання, використовували світловий потік від лампи ELC/C (18). Потік фокусувався кварцовою лінзою (20) на увігнуте дзеркало (21), а його інтенсивність регулювалася діафрагмою (19). Досліджуваний зразок (1) містився у фокусі дзеркала (5) перед вхідною щілиною спектрального приладу (6). Вимірюючи ОВ важливо забезпечувати відповідне кутове положення зразка, яке задавалося тримачем (2) обертанням навколо вертикальної вісі та фокусуванням відбитого променя на вхідну щілину спектрального приладу (4). При люмінесценції

отримується фотострум від фотопомножувача (6), який реєструється системою синхродетектування (8, 9). Кут падіння змінювався в межах 10-12°, що спричиняло незначний вплив поляризації внаслідок відбивання [137].

Для встановлення правильного значення інтенсивності люмінесценції вимірювальна установка калібрувалася за випромінюванням еталонної лампи СИ-8-200. Дана лампа паспортизувалася за кольоровою температурою, значення якої дозволяло провести розрахунок її спектру за відомою формулою Планка. Відповідні вимірювання давали можливість визначити спектральну чутливість установки A_ω . Згідно таких умов, спектри люмінесценції будувалися із врахуванням спектральної фоточутливості в координатах: енергія фотона $\hbar\omega$, число фотонів у одиничному інтервалі енергій N_ω . Значення спектральної квантової чутливості установки A_ω вираховується за виразом

$$N_\omega = \frac{i_\omega}{A_\omega} \quad (2.4)$$

де i_ω – сигнал фотоприймача, отриманий при однакових енергіях фотонів $\hbar\omega$ (eV) та при відповідній інтенсивності люмінесценції L . Для отримання коректних вимірювань використовувалася спеціальна клиноподібна щілина, яка послабляла інтенсивність і не впливала на спектральний розподіл еталонної лампи. Це давало можливість отримувати близькі умови вимірювань при вимірюваннях люмінесценції і визначенні чутливості установки A_ω за умовою однаковості розмірів щілини спектрального приладу. Внаслідок розташування зразка на спеціально сконструйованому тримачі, установка дозволяла проводити вимірювання при різних температурах зразка. Контроль температури здійснювався мідь-константановою термопарою, підключеною до потенціометра ПП-63 [138].

2.7.2. Методика визначення дефектних комплексів та електронної структури точкових дефектів шляхом аналізу спектрів фотолюмінесценції плівок CdTe

Серйозною проблемою, яка виникає при створенні бар'єрних детекторів на основі кристалічного CdTe, є складність отримання шарів з високою дірковою провідністю. Це зумовлено великою енергією йонізації, низькою розчинністю акцепторних домішок навіть при високих температурах та посиленням процесів самокомпенсації з ростом температури. Альтернативним шляхом вирішення цієї проблеми може бути використання технологій, які можуть забезпечити переважну генерацію в CdTe дрібних (20-40 MeV) ВТД акцепторного типу [139].

Отримати шари ВТД з дірковою провідністю в ряді сполук II –VI можна декількома способами.

Перший з них базується на введенні в кристал ІВД певного типу, яка сама, не створюючи рівнів в забороненій зоні, стимулює генерацію ВТД акцепторного типу. При цьому їх концентрація може бути досить великою, оскільки розчинність ІВД є досить високою навіть при низьких (100-500°C) температурах.

Другий підхід полягає у використанні низькотемпературного відпалу підкладок CdTe в активованих парах телуру, при якому відбувається квазіепітаксіальне зростання шарів з надлишковою концентрацією дрібних акцепторів - вакансій кадмію V_{Cd} і міжвузлового телуру Te_i . Оскільки енергія дисоціації молекули складає $\approx 2,7$ eV, то її активацію легко здійснити опроміненням ртутною або галогенною лампами, або напівпровідниковим джерелом з відповідною енергією світлових квантів.

Слід відзначити, що ефективність процесів генерації ВТД для розглянутих вище методів можна підвищити шляхом попереднього «розпушення» поверхні підкладок, наприклад, бомбардуванням йонами інертних газів [139].

Визначення дефектних комплексів та електронної структури точкових дефектів здійснювали шляхом аналізу спектрів ФЛ плівок. На рис. 2.9. зображена блок-схема основного варіанту установки для вимірювань ФЛ та спектрів екситонного відбивання.

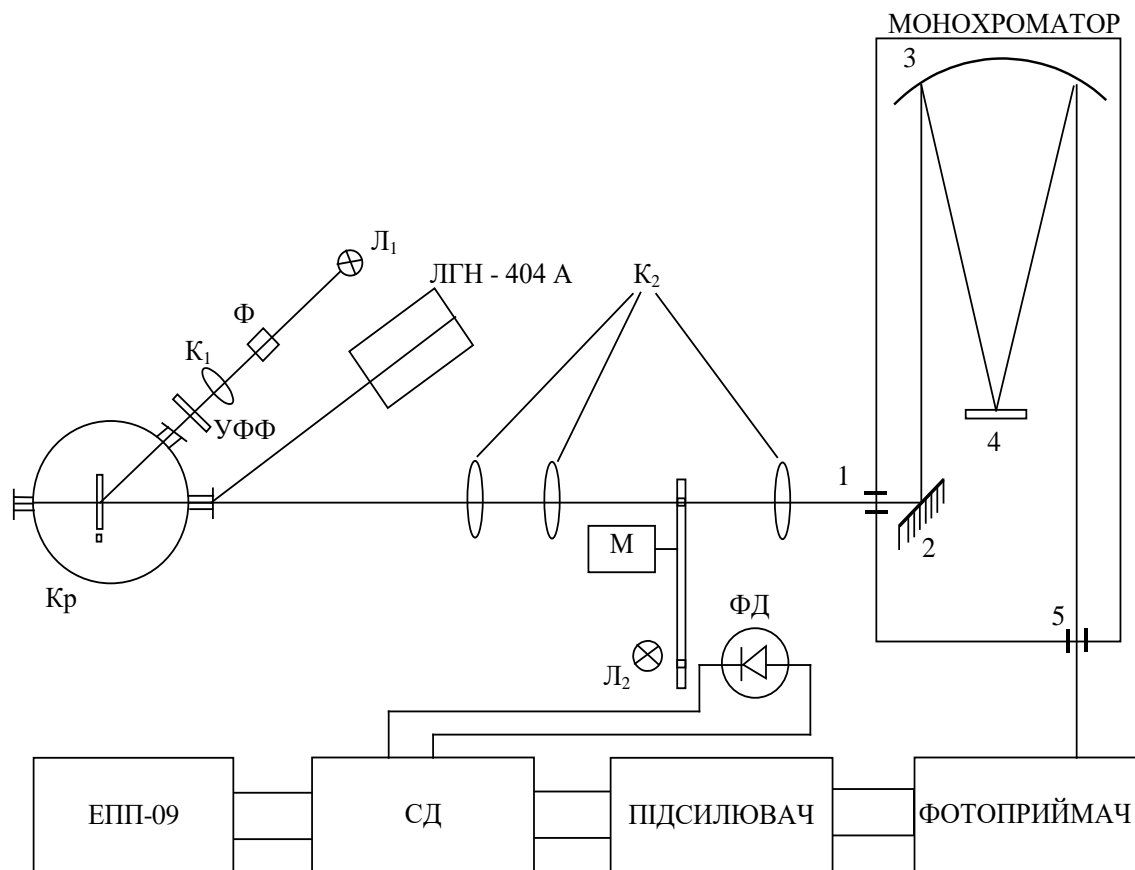


Рис. 2.9. Блок-схема установки для вимірювань спектрів ФЛ: 1 – вхідна щілина; 2 – дзеркало; 3 – фокальна площина; 4 – дифракційна ґратка; 5 – вихідна щілина; K_1 , K_2 – конденсори.

Робота установки забезпечувалася методом синхронного детектування, що реалізовувався через присутність підсилювача змінного струму, синхронного детектора СД та модулятора світлового потоку М в оптичному каналі. Для роботи синхронного детектора необхідна опорна напруга, яка збуджувалася датчиком опорної напруги, суміщеним з модулятором М. За допомогою самописця здійснювалася реєстрація сигналу [140].

В залежності від виду досліджень, проводили вибір джерела випромінювання. Аргоним лазером ЛГН-404А здійснювали збудження люмінесценції при довжині хвилі збуджуючого світла $\lambda = 514,5$ нм. Для досліджень у видимій області спектра між досліджуваним об'єктом і джерелом випромінювання встановлювали водяні фільтри Ф, які зменшували нагрівання

досліджуваного зразка ІЧ випромінюванням ламп. Домішкові центри в кадмій телуридї утворюють розвинуту систему енергетичних рівнів, тому в якості монохроматора використовували світлосильний спектрометр СДЛ-1. Він забезпечував високу дисперсію в широкому спектральному діапазоні. Спектральна ширина щілини монохроматора не перевищувала 1 см^{-1} для всіх вимірювань, а точність вимірювань становила $0,01 \text{ К}$ [140].

Дослідження люмінесценції дають можливість встановити важливі властивості та характеристики, які вказують на можливості отримання світловипромінювачів. Їх параметри вказують на можливі механізми формування випромінювання, на умови та конструкційні особливості приладів електроніки [138].

2.8. Особливості вимірювання електричних параметрів тонких плівок CdTe

Вимірювання електричних параметрів напівпровідникових плівок CdTe здійснювалося за класичною методикою, коли до зразка прикладається достатньо висока напруга та вимірюється струм, який протікає через зразок [141]. Плівкові зразки при вимірюванні розміщувалися в тримачі типової конструкції [142], який був виконаний на фторопластовій основі з чотирма вимірювальними зондами та містив вбудований еталонний резистор для вимірювання струму цифровим мікрвольтметром. Завдяки рознімному з'єднанню тримач закріплювався всередині алюмінієвого циліндра, в якому вмонтовані цифровий вимірювач освітленості, прецензійний давач температури та джерело світла відповідної частоти. Інтервал температур у робочій зоні становив $77 - 500 \text{ К}$. Точність вимірювання температур $0,5 \text{ К}$, освітленості $\pm 3 \%$, провідності $\pm 10 \%$. Для створення низьких температур використовувалися кріостати, які мали вигляд кварцових посудин Дюара, або посудин із пінопласту, заповнених рідким азотом. Значення проміжних температур між кімнатною та азотною досягали підігрівом за допомогою біфілярно намотаної ніхромової спіралі [143].

Виготовлення надійних омичних контактів, які не руйнують плівку і задовольняють всім необхідним вимогам [142], проводилися методами осадження срібла в поєднанні з позолоченими притискними контактами, або шляхом використання срібловмісних струмопровідних клеїв. Контроль властивостей виготовлених контактів проводився шляхом аналізу ВАХ зразків [144].

Визначення типу провідності проводилося за знаком термо-е.р.с. Зауважимо, що знак термо-ерс після обробки змінювався на протилежний, що підтверджувало зміну електронної провідності поверхневими шарами на діркову [144].

Товщина тонких плівок вимірювалася оптичним методом за допомогою мікроінтерферометра МП-4 і забезпечувалась точність $\sim 0,02$ мкм [145].

На рис. 2.10 наведена функціональна блок-схема установки.

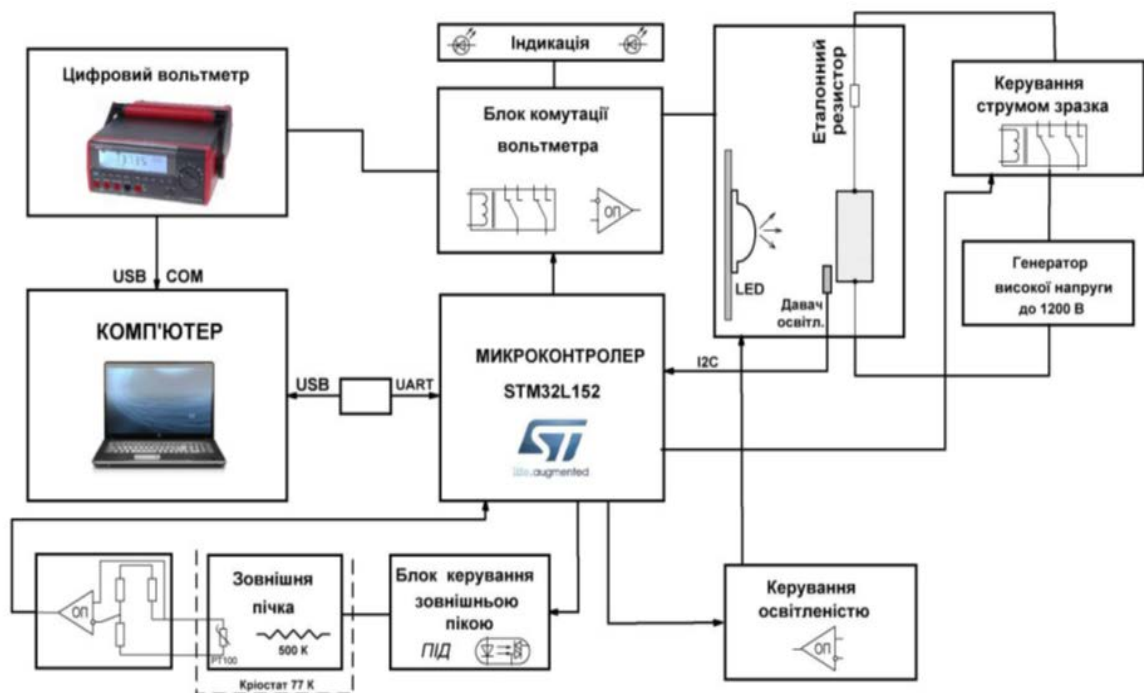


Рис. 2.10. Функціональна блок-схема установки автоматизованих вимірювань фотоелектричних параметрів імпедансних напівпровідникових плівок.

Основою вимірювального комплексу є цифровий мультиметр UNI-T UT804, який підтримує вивід даних на комп'ютер, має режим автоматичного вибору діапазону вимірювання і в режимі вольтметра постійної напруги забезпечує роздільну здатність 0,01 мВ при точності 0,05 % [146, 147].

Генератор високої напруги зібраний на мікросхемі OZ960 в стандартному включенні і видає напругу до 1200 В. Різні напруги знімаються з відводів резисторів, випрямляються високовольтним швидким діодом, згладжуються конденсатором і через комутаційний вузол подаються на зразок [146].

Література до розділу

3, 54, 98, 106-147

Розділ 3.

ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕЗДОМШКОВИХ ПЛІВОК CdTe

Наведена характеристика та аналіз кристалічної структури кристалів та плівок CdTe. Визначено залежність рівноважної концентрації переважаючих власних атомних дефектів від температури відпалу та парціального тиску пари кадмію на основі використання квазіхімічних рівнянь. Проаналізовано поведінку домінуючих власних точкових дефектів у плівках CdTe та їх експериментальне підтвердження методами фотолюмінесценції. Проведено дослідження оптичних та електричних властивостей тонких плівок CdTe, а також серію тестових вимірювань імпедансних зразків. Досліджено фоточутливість плівок кадмій телуриду, яка є ефективним параметром у визначенні фотопровідності. Показано, що у результаті температурного відпалу плівок CdTe спостерігається достатньо інтенсивна фотолюмінесценція. Розглянуто перспективи застосування тонкоплівкових гетероструктур CdTe в сонячній енергетиці.

3.1. Кристалічна структура кристалів і плівок CdTe

CdTe кристалізується в структурі цинкової обманки типу В3 із найбільшим значенням постійної ґратки $a = 0,6481$ нм серед сполук II –VI із такою ж структурою. Просторова кубічна група – $T_d^2 - F\bar{4}3m$ [148]. Через відсутність центра інверсії, кристали зі структурою сфалериту є полярними та проявляють п'єзоелектричні властивості, що дозволяє застосовувати їх у сучасних радарних системах [149].

Твердотільні властивості кадмій телуриду обумовлені йонним характером зв'язку CdTe. Серед сполук II –VI найбільше значення за шкалою йонності Філіпса має CdTe = 0,717, що нижче порогового значення Філіпса 0,785 для октаедричної координації [150]. Геометричні міркування показують, що тетраедрична координація краща в йонних бінарних сполуках, які мають відношення радіусів катіона / аніона між 0,225 і 0,732, в той час як октаедрична

координація краща для відношення більше 0,732 [151]. В CdTe відношення радіуса катіона до аніона становить $r(\text{Cd}^{2+}) / r(\text{Te}^{2-}) = 0,444$, що сприяє тетраедричній координації [44].

Тетраедрична атомна координація з чотирма найближчими сусідами іншого елемента і дванадцятьма наступними найближчими сусідами призводить до структури алмазу в одноатомних твердих тілах та структур цинкової обманки і вюрциту в подвійних твердих тілах. Твердий CdTe при атмосферному тиску існує в гранецентрованій кубічній структурі цинкової обманки з розміром елементарної комірки 6,481 Å і довжиною зв'язку CdTe 2,806 Å.

На рис. 3.1 показані два види структури цинкової обманки CdTe, якщо дивитися через площину найближчої упаковки (111), з чергуванням аніонних та катіонних площин, і дивитися через площину (110), з рівною кількістю аніонів та катіонів в кожній площині. Це переважачі орієнтації, що зустрічаються в тонких плівках CdTe [44].

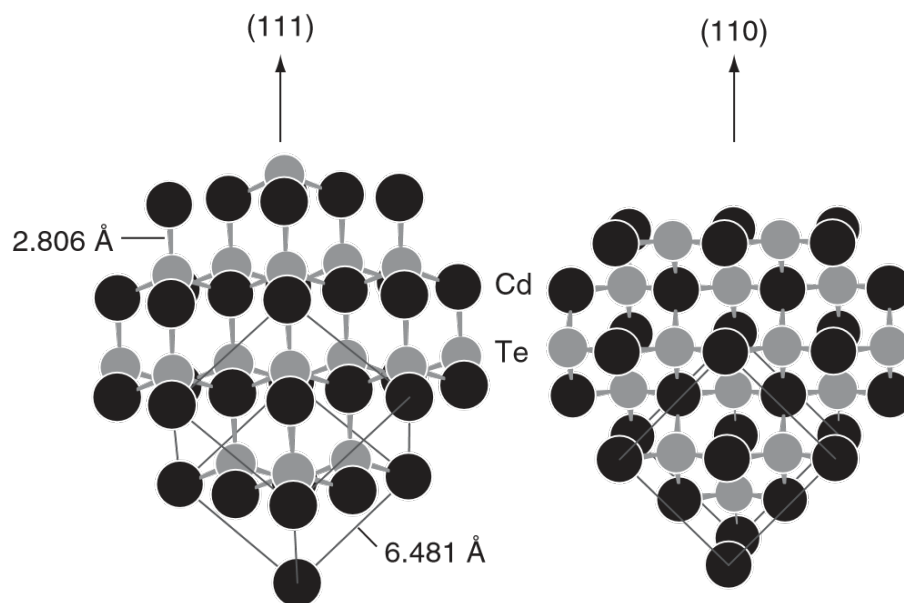


Рис. 3.1. Кристалічна структура CdTe цинкової обманки з орієнтацією відносно площин (111) та (110). Атоми Cd чорні, атоми Te сірі. Вказані зв'язки Cd - Te для кожного виду з'єднань атомів. [152].

Політипи CdTe також можуть утворюватися в залежності від формування тиску [44]. Гексагональна структура вюрциту, зазвичай пов'язана з

тетраедричною координацією в переважно ковалентних твердих тілах, іноді виявляється в CdTe, осадженому в вакуумі. Проте, ніколи не повідомлялося про будь-які об'ємні зразки чистого вюрциту [153]. Восьмикутна координація, яка веде до утворення структури NaCl в галіті, може бути індукована в CdTe шляхом впливу на монокристали високого тиску, вище 35 кбар. Серед сполук II –VI тільки CdO з іонністю 0,785 зустрічається з октаедрично координованою структурою Галіт при стандартних тиску і температурі.

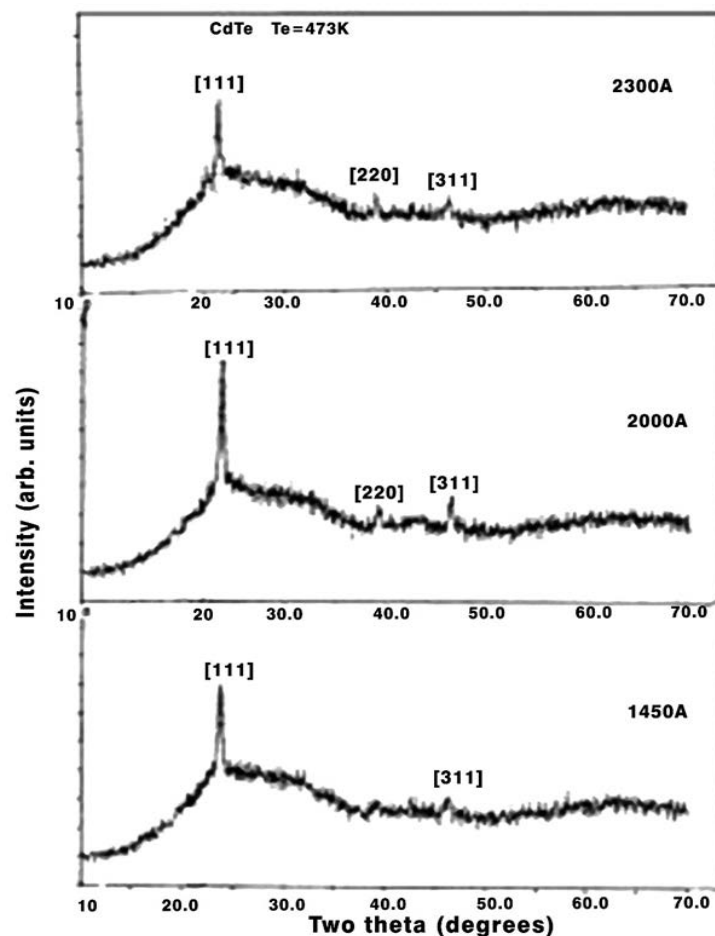


Рис. 3.2. X-променеві дифрактограми (XRD) трьох типових плівок CdTe, осаджених при 473 К [154].

Тонкі плівки CdTe, осаджені на підкладках $T_{II} = 423$ К, мають ГЦК-структуру цинкової обманки. Полікристалічні плівки CdTe демонструють найпомітніше відбивання вздовж напрямку [111] разом з відбиваннями [220] і [311]. На рис. 3.2 представлені XRD трьох плівок CdTe, осаджених при 473 К.

Середній розмір зерна плівок, що відповідають напрямку [111], становить близько 260 Å. Результати відповідають іншим роботам [155, 156]. Робляться спроби кореляції фоточутливості із структурою, як представлено в роботі [154]. Встановлено, що стала ґратки плівок CdTe, яка оцінена по графіках Нельсона – Райлі, знаходиться в межах від 6,4999 до 6,5291 Å, що дає відхилення від її об’ємних аналогів. Ця невідповідність ґратки відносно об’ємної сталої ґратки свідчить про наявність дефектів, що виникають із вакансій та міжвузлових атомів. Таким чином, очікується, що ці дефектні стани відіграватимуть провідну роль у процесі фотопровідності в термічно випарених плівках CdTe [157].

3.2. Власні точкові дефекти в бездомішкових плівках CdTe

Дефектну структуру матеріалу вивчали шляхом моделювання з використанням квазіхімічних реакцій. Аналіз температурних залежностей концентрацій переважаючих точкових дефектів в кристалах CdTe при двотемпературному відпалі показав, що при низьких температурах домінуючими дефектами є вакансії кадмію та телуру [158, 159]. Природно припустити, що і при вирощуванні плівок кадмій телуриду з парової фази методом гарячої стінки, яке проходить при порівняно невисоких температурах, переважаючими будуть вакансії кадмію та телуру. Процес утворення цих дефектів при вирощуванні плівок описується системою рівнянь квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці 3.1 [160].

Таблиця 3.1. Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у тонких плівках кадмій телуриду [160]

№	Рівняння реакції	Константа рівноваги, (см ⁻³ Па)	K_0 , (см ⁻³ Па)	ΔH , еВ
I	$CdTe^s = Cd^v + \frac{1}{2}Te_2^v$	$K_{CdTe} = P_{Cd}P_{Te_2}^{\frac{1}{2}}$	$3.95 \cdot 10^{17}$	3.04
II	$Cd^v = Cd_{Cd}^0 + V_{Te}^0$	$K_{Cd,v} = [V_{Te}^0] \cdot P_{Cd}^{-1}$	$0.12 \cdot 10^{24} \cdot T^{-3}$	0.63

№	Рівняння реакції	Константа рівноваги, (см ⁻³ Па)	K_0 , (см ⁻³ Па)	ΔH , eV
III	$\frac{1}{2}Te_2 = Te_{Te}^0 + V_{Cd}^0$	$K_{Te_2V} = [V_{Cd}^0] \cdot P_{Te_2}^{-\frac{1}{2}}$	$0.19 \cdot 10^{11} \cdot T^{3/2}$	0.61
IV	$V_{Te}^0 = V_{Te}^+ + e^-$	$K_a = [V_{Te}^+] \cdot \frac{n}{[V_{Te}^0]}$	$4.56 \cdot 10^{14} \cdot T^{3/2}$	0.38
IVa	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot \frac{n^2}{[V_{Te}^0]}$	$2.54 \cdot 10^{29} \cdot T^3$	0.84
V	$V_{Cd}^0 = V_{Cd}^- + h^+$	$K_b = [V_{Cd}^-] \cdot \frac{p}{[V_{Cd}^0]}$	$1.38 \cdot 10^{15} \cdot T^{3/2}$	0.05
Va	$V_{Cd}^0 = V_{Cd}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Cd}^{2-}] \cdot \frac{p^2}{[V_{Cd}^0]}$	$4.84 \cdot 10^{30} \cdot T^3$	0.47
VI	$0 = e^- + h^-$	$K_i = n \cdot p$	$1.25 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	1.62
VII	$n + [V_{Cd}^-] + 2[V_{Cd}^{2-}] = p + [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}]$			

Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константи рівноваги; P_{Cd} , P_{Te_2} – парціальні тиски пари кадмію і телуру відповідно; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно; e^- – електрони; h^+ – дірки; „V” – пара.

Реакція (I) описує сублімацію твердого кадмій телуриду із розкладом на компоненти; (II)–(III) описують проникнення атомів кадмію та телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної аніонної V_{Te}^0 та металічної V_{Cd}^0 вакансій відповідно; (IV) описує збудження власної провідності; (IV)–(V) описують реакції йонізації утворених дефектів. Варто зауважити, що реакція (I) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування T_B , а реакції (II)–(VI) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки T_{II} . Рівняння (VII) описує загальну умову електронейтральності [48, 161].

Рівняння (I)–(VII) дають можливість визначити парціальний тиск пари кадмію P_{Cd} та концентрацію електронів n через константи рівноваги K . Отримуємо рівняння 4-го степеня відносно n :

$$An^4 + Bn^3 - Cn - D = 0, \quad (3.1)$$

де:

$$A = 2 \frac{K'_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot K_{CdTe}}{K_i^2 \cdot P_{Cd}}; \quad B = 1 + \frac{K_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot K_{CdTe}}{K_i \cdot P_{Cd}}; \quad (3.2)$$

$$C = K_i + K_a \cdot K_{Cd, V} \cdot P_{Cd}; \quad D = 2K'_a \cdot K_{Cd, V} \cdot P_{Cd} \quad (3.3)$$

На основі співвідношень (I)–(VII) та (3.1) одержано аналітичні вирази залежностей концентрації дірок p , холлівської концентрації вільних носіїв заряду n_H , переважаючих власних атомних дефектів одно- та двозарядних вакансій кадмію $[V_{Cd}^-]$, $[V_{Cd}^{2-}]$ та телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$ від технологічних факторів (температури підкладки T_H , температури випаровування T_B та парціального тиску пари кадмію P_{Cd}) [162]:

$$n_H = n - \frac{K_i}{n}; \quad (3.4)$$

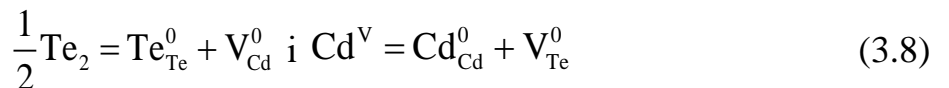
$$p = \frac{K_i}{n}; \quad (3.5)$$

$$[V_{Cd}^-] = \frac{K_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot n}{K_i \cdot P_{Cd}}; \quad [V_{Cd}^{2-}] = \frac{K'_b \cdot K_{Te_2, V} \cdot K_{CdTe} \cdot n^2}{K_i \cdot P_{Cd}}; \quad (3.6)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = \frac{K'_a \cdot K_{Cd, V} \cdot P_{Cd}}{n}; \quad [V_{Te}^+] = \frac{K_a \cdot K_{Cd, V} \cdot P_{Cd}}{n}. \quad (3.7)$$

Запропонована модель квазіхімічних реакцій може бути використана для чисельних розрахунків рівноважної концентрації вільних носіїв заряду і концентрації атомних дефектів у плівках CdTe, якщо константи рівноваги квазіхімічних реакцій і їх температурні залежності відомі з достатньою точністю. Переважно їх визначають експериментальним шляхом, що не завжди дає точні значення, особливо, коли в матеріалі є кілька домінуючих дефектів з близькими концентраціями. Тому значення констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe нами розраховано теоретично [163].

Константи $K_{Te_2, V}$ і $K_{Cd, V}$ реакцій утворення нейтральних дефектів



відповідно розраховували методом термодинамічних потенціалів; за методикою, запропонованою в [164], константи K_a , K'_a , K_b , K'_b реакцій йонізації і константу K_i збудження власної провідності «0» = $e^- + h^-$ розраховували, використовуючи зонну теорію невироджених напівпровідників [165]. Знайдені значення констант представлені в таблиці 3.1 [160].

$$\begin{aligned} V_{\text{Te}}^0 &= V_{\text{Te}}^+ + e^- \\ V_{\text{Te}}^0 &= V_{\text{Te}}^{2+} + 2e^- \\ V_{\text{Cd}}^0 &= V_{\text{Cd}}^- + h^+ \\ V_{\text{Cd}}^0 &= V_{\text{Cd}}^{2-} + 2h^+ \end{aligned} \quad (3.9)$$

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації вільних носіїв заряду і переважаючих точкових дефектів від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при сталих значеннях температури підкладки $T_{\text{П}}$ і температури випаровування $T_{\text{В}}$ наведено на рис. 3.3, 3.4.

При низьких значеннях тиску пари кадмію P_{Cd} додаткового джерела кадмію одержуємо плівки p -типу провідності. При цьому з підвищенням температури тиску пари кадмію P_{Cd} при постійній температурі підкладки $T_{\text{П}}$ і випаровування $T_{\text{В}}$, концентрація дірок p зменшується, при деякій температурі $T_{\text{П}}$ настає інверсія типу провідності з p - на n -тип та в подальшому зростає концентрація електронів (рис. 3.3.) [159].

Показано, що в плівках CdTe концентрація вільних носіїв заряду визначається вакансіями кадмію $[V_{\text{Cd}}^-]$, $[V_{\text{Cd}}^{2-}]$ та телуру $[V_{\text{Te}}^+]$, $[V_{\text{Te}}^{2+}]$. Зміна парціального тиску пари кадмію P_{Cd} при постійній температурі підкладки $T_{\text{П}}$ і температурі випаровування $T_{\text{В}}$ при малих значеннях тиску кадмію ($P_{\text{Cd}} < 10^{-2}$ Па) не впливає на концентрацію вільних носіїв заряду і дефектів (рис. 3.3, 3.4). Подальше ж збільшення P_{Cd} призводить до спадання концентрацій вакансій кадмію $[V_{\text{Cd}}^-]$, $[V_{\text{Cd}}^{2-}]$ (рис. 3.4, криві 1-2) і зростання концентрацій вакансій телуру $[V_{\text{Te}}^+]$, $[V_{\text{Te}}^{2+}]$ (рис.3.4, криві 5-6), що й зумовлює зростання концентрації електронів n (рис. 3.4, крива 2) [161,169].

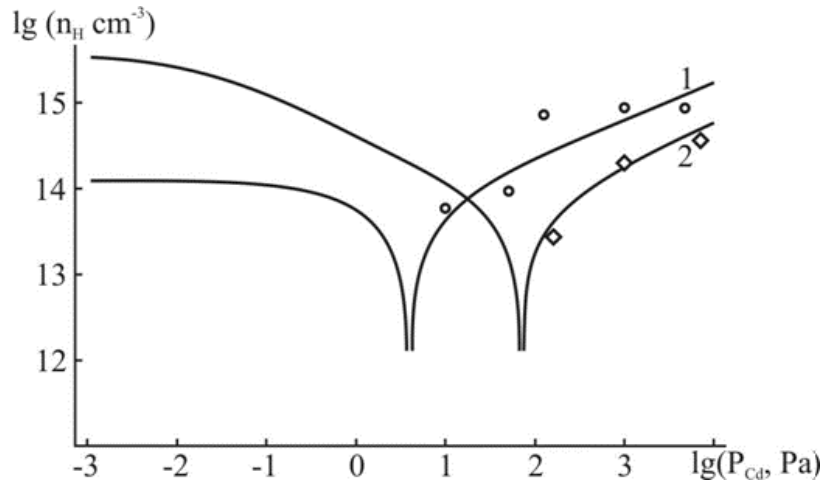


Рис. 3.3. Залежність концентрації Холла n_H у плівках CdTe від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} додаткового джерела при температурі підкладки $T_{II} = 670\text{K}$ та температурі випаровування T_B : 1 – 750 К; 2 – 850 К.

Область, де концентрації вільних носіїв заряду і дефектів не залежать від парціального тиску пари кадмію P_{Cd} додаткового джерела кадмію, розширюється із збільшенням температури випаровування T_B (рис. 3.6). При цьому область термодинамічного p - n переходу зміщується в сторону більших значень тиску пари кадмію P_{Cd} (рис. 3.6).

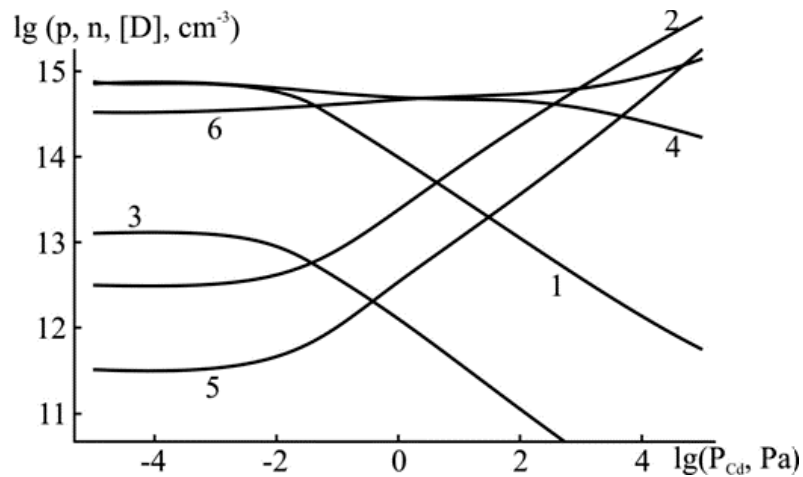


Рис. 3.4. Залежність концентрацій дірок p (1), електронів n (2) та точкових дефектів [D]: вакансії кадмію $[V_{Cd}^-]$ (3), $[V_{Cd}^{2-}]$ (4) і вакансії телуру $[V_{Te}^+]$ (5), $[V_{Te}^{2+}]$ (6) в плівках CdTe при парціальному тиску пари кадмію P_{Cd} додаткового джерела при температурі підкладки $T_{II} = 670\text{ K}$ і температурі випаровування $T_B = 750\text{ K}$ [160].

Такі особливості баричних залежностей для плівок CdTe пояснюються тим, що при низьких значеннях тиску пари кадмію P_{Cd} додаткового джерела, тиск кадмію в системі визначається температурою випаровування T_B [165].

3.3. Оптичні властивості плівок кадмій телуриду

При дослідженні спектрів оптичного пропускання з використанням методу λ -модуляції спостерігаються зміни положення максимумів, рис. 3.5. Вони характеризують оптичні процеси на довгохвильовому краї поглинання [116].

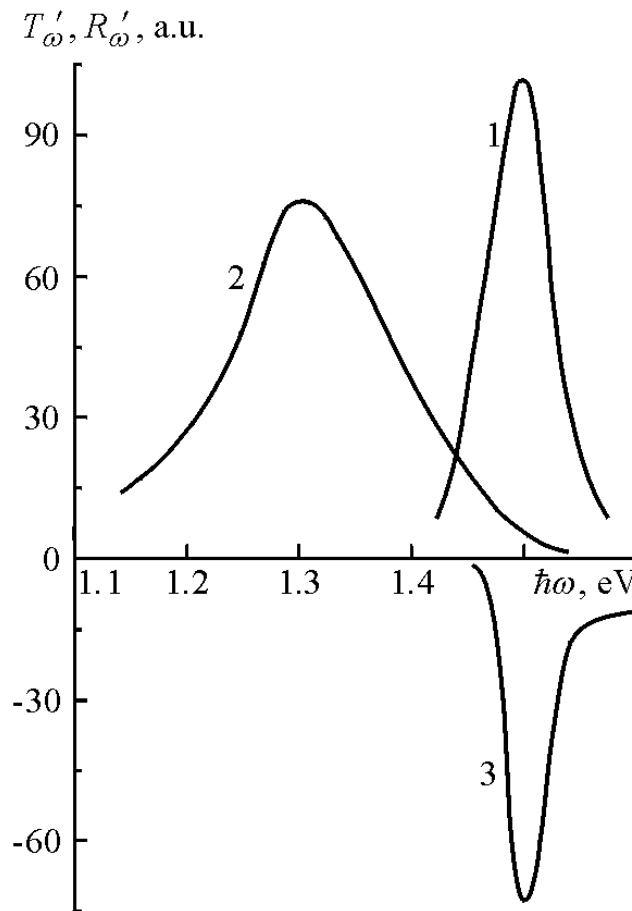


Рис. 3.5. Спектри λ -модульованого оптичного пропускання T'_ω (1, 2) та відбивання R'_ω (3) вихідних (1) та відпалених (2, 3) плівок CdTe. $T = 300 \text{ K}$.

На вихідних плівках (крива 1) спостерігається максимум при $\hbar\omega_m = 1.5 \text{ eV}$, що узгоджується з шириною забороненої зони CdTe – $E_g = 1.5 \text{ eV}$ [30, 166]. Разом з тим, положення максимумів оптичного пропускання T'_ω плівок після відпау характеризується зміщенням до $\approx 1.3 \text{ eV}$ (крива 2). При цьому дослідження

оптичного відбивання R'_ω відпалених плівок CdTe не виявили зміни величини ширини забороненої зони. На характерних диференціальних кривих спостерігається особливість при $\hbar\omega \approx 1.5$ eВ, крива 3, рис. 3.5. Вона відповідає значенню $E_g = 1.5$ eВ телуриду кадмію. Це дозволяє пояснити спостережуваний зсув утворенням модифікованої поверхні. Тому внаслідок розсіювання на її шорсткостях збільшується розсіювання оптичного випромінювання R'_ω при дослідженні оптичного пропускання T'_ω [116, 167].

Важливим результатом температурного відпалу плівок CdTe є поява достатньо інтенсивної ФЛ, яка не спостерігається на вихідних зразках. Її спектральний розподіл характеризується двома смугами, умовно позначеними символами A та B , з відповідними максимумами енергій фотонів $\hbar\omega_1 = 1,5$ eВ і $\hbar\omega_2 = 2,95$ eВ, рис. 3.6. Характер люмінесценції добре узгоджується з випромінюванням широкозонних II –VI сполук із модифікованою поверхнею [168]. Вивчення мікрорельєфу речовин CdTe, CdSe, CdS, ZnSe атомно-силовою мікроскопією (АСМ) виявили наявність квантово-розмірної структури, яка складається з двох різних, за латеральними розмірами, груп зерен. У нашому випадку максимум смуги A припадає на область енергій фотонів $\hbar\omega \sim 1.5$ eВ. За таких умов природа випромінювання може бути пояснена міжзонною рекомбінацією. Вони притаманні кристалам і, відповідно, проявляються на великих за розміром зернах. У такому випадку саме вони визначають спостережуване при дослідженні оптичного пропускання T'_ω розсіювання оптичного випромінювання R'_ω , рис. 3.5. Поява інтенсивної люмінесценції після термообробки вказує на істотне зменшення ролі безвипромінювальних процесів за участю поверхневих дефектів. Тому такий результат є важливим для отримання детекторів різного роду, оскільки в них будуть зменшуватися поверхневі струми втрат і рівень шумів та істотно (\sim на 2 порядки) зростати фоточутливість [168, 169].

Високоенергетична смуга B пояснюється особливостями випромінювання модифікованої поверхні отриманої внаслідок термообробки. Велика півширина смуги і розтягнутий максимум зумовлені дисперсією розмірів і форми малих

зерен. Аналогічна картина спостерігалася у випадку відпалу при певних умовах низькоомних підкладинок n -CdTe на повітрі [168, 169].

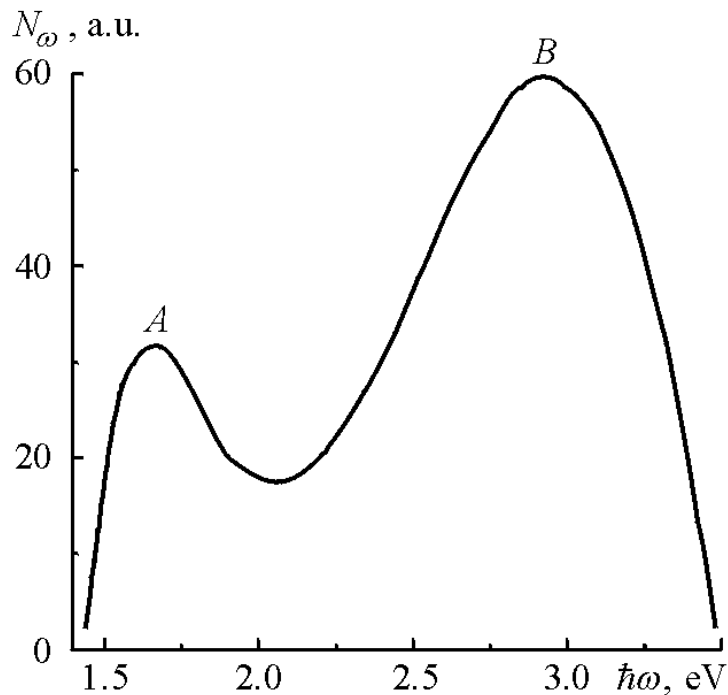


Рис. 3.6. Спектри фотолюмінесценції плівок CdTe відпаленого на повітрі. $T = 300$ К.

Проведений термічний відпал тонких плівок CdTe спричинив утворення зерен різноманітної форми пірамід. Дослідження особливостей термічного відпалу показали, що підбір температур випарника, стінки і підкладки забезпечують постійний градієнт температур. Тому плівки вирощуються в умовах, що максимально наближені до рівноважних. За таких обставин морфологія поверхні визначається умовами кристалізації, при яких розмір і розміщення зерен по поверхні є рівномірним, рис. 3.7. Зміна їх розмірів з малих на вершині до значних у основі викликає розмірне квантування енергії носіїв заряду на утворених наноструктурах [168]. Це підтверджується наявністю у спектрі випромінювання фотонів з енергією, яка відповідає певним розмірам зерен. Саме зменшення розміру наноструктур обумовлює збільшення енергії фотонів. Внаслідок цього утворені структуровані поверхні не тільки покращують фоточутливість можливих отриманих фотодетекторів, але й розширюють

спектральний діапазон їх фоточутливості, що є предметом подальших досліджень [116, [170, 171]].

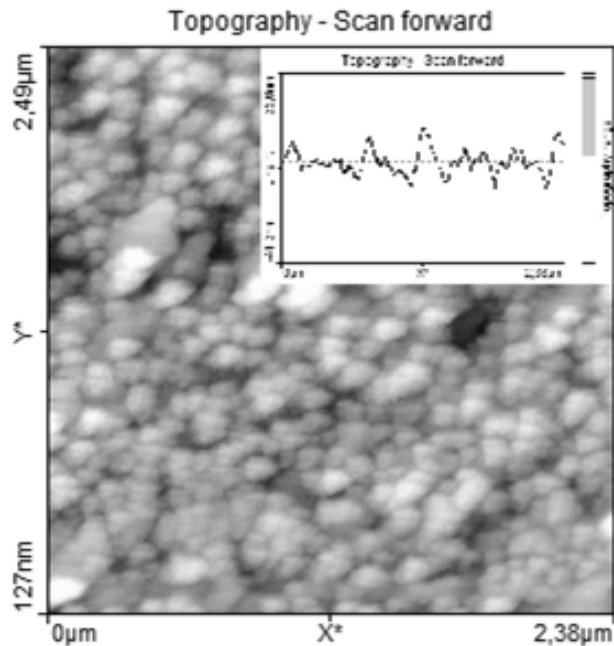


Рис. 3.7. АСМ-топограма поверхні тонких плівок CdTe. $T = 300$ К.

3.4. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe

Зразки отримували випаровуванням у відкритому вакуумі наперед синтезованого CdTe на підкладки із слюди. Температура випарника становила $T_B=823$ К, температура підкладки $T_T=473$ К. Товщина плівок визначалася за допомогою мікроінтерферометра і становила $1,08 \pm 0,13$ мкм. В якості омічних контактів використовувались плівки срібла.

Частотну залежність дійсної та уявної складових питомого опору отримували методом імпедансної спектроскопії (аналізатор Autolab PGSTAT 12/FRA- 2) в діапазоні частот 0.01-100 кГц.

Електричні параметри полікристалічних плівок залежать як від властивостей об'єму зерна так і від властивостей меж зерен (МЗ). Для врахування внеску розсіювання як в об'ємі зерен так і на їх межах була вибрана наступна еквівалентна схема (рис.3.8) [172].

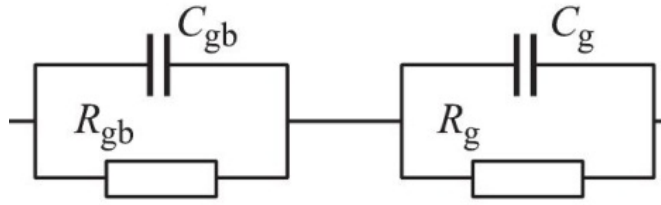


Рис. 3.8. Електрична схема для визначення опору меж зерен R_{GB} і опору зерен R_G .

Для вибраної електричної схеми опір меж зерен R_{GB} і опір зерен R_G можна знайти з наступних співвідношень:

$$Z' = \frac{\omega^2 (C_{GB}^2 R_{GB}^2 R_G + C_G^2 R_G^2 R_{GB}) + R_{GB} + R_G}{1 + \omega^4 (C_{GB} R_{GB} R_G C_G)^2 + \omega^2 (C_{GB}^2 R_{GB}^2 + C_G^2 R_G^2)},$$

$$Z'' = \frac{\omega^3 (C_{GB}^2 R_{GB}^2 R_G^2 C_G + C_G^2 R_G^2 R_{GB}^2 C_{GB}) + \omega (C_{GB} R_{GB}^2 + C_G R_G^2)}{1 + \omega^4 (C_{GB} R_{GB} R_G C_G)^2 + \omega^2 (C_{GB}^2 R_{GB}^2 + C_G^2 R_G^2)} \quad (3.10)$$

На рис. 3.9. наведена частотна залежність дійсної складової імпедансу для плівки CdTe при $T = 293$ К. Криві, розраховані за формулами (3.10), добре описують експериментальні результати в усьому діапазоні частот. Це означає, що запропонована електрична схема належним чином описує властивості плівок.

Параметри, використані для розрахунку: $R_G = 106,7$ Ом, $C_G = 5,5 \cdot 10^{-7}$ Ф, $R_{GB} = 4024$ Ом, $C_{GB} = 4,5 \cdot 10^{-11}$ Ф було отримано за допомогою програми ZView2. Тобто, опір МЗ на порядок вищий, ніж опір зерна. Високий опір МЗ зумовлений наявністю великої кількості дефектів у межах зерен в порівнянні з об'ємом зерна. Для МЗ спостерігається ефект захоплення більшості носіїв заряду (дірок). Потенціальний бар'єр на межах зерен забезпечує високий опір при переході носіїв від зерна до зерна. Отже, для полікристалічних плівок CdTe перенесення заряду визначається в основному межами зерен [172].

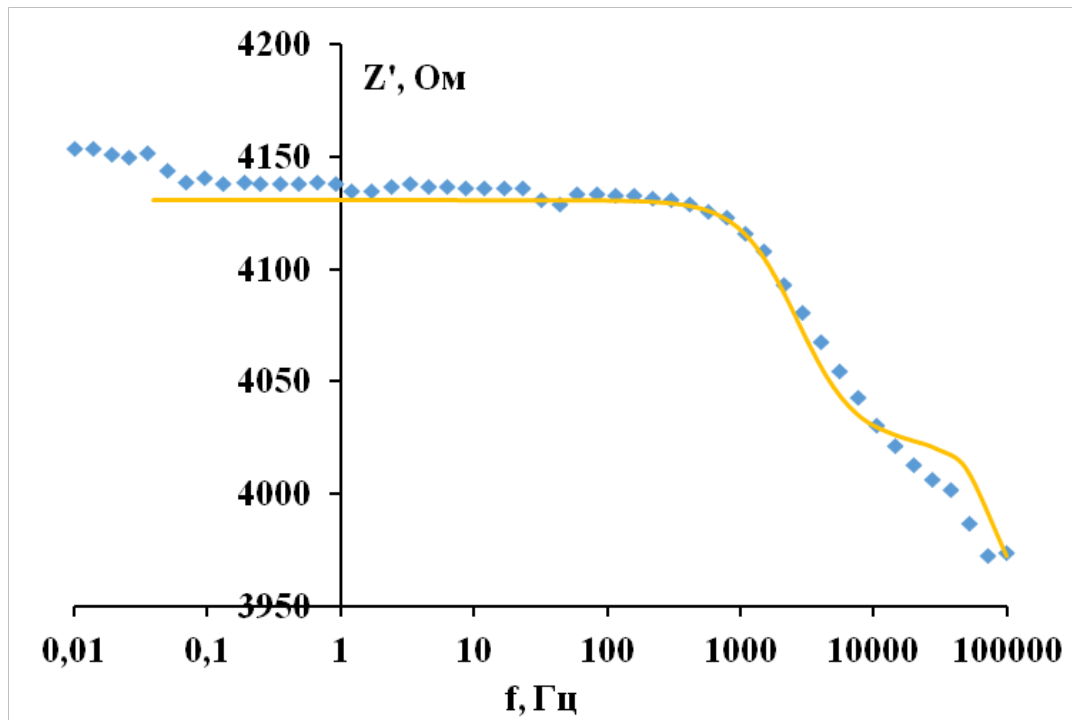


Рис. 3.9. Частотна залежність дійсної складової імпедансу для плівки CdTe при $T = 293$ К.

Для опису частотної залежності провідності $\sigma(\omega)$ для полікристалічних плівок використовують степеневий закон Джоуншера

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc}(T) + A(T)\omega^s, \quad (3.11)$$

де $\sigma_{dc}(T)$ – провідність при постійному струмі, $A(T)$ – параметр, що залежить від температури і не залежить від частоти.

Частотна залежність провідності тонкої плівки CdTe зображена на рис. 3.10. При частотах порядку 0,01–100 Гц значення провідності майже не змінюється і відповідає провідності при постійному струмі. При збільшенні частоти вище 100 Гц провідність зростає за законом $\sigma \sim \omega^{0.54}$. Така частотна залежність σ вказує на стрибкову провідність із змінною довжиною стрибка [173]. Ця поведінка характерна для напівпровідників. Із збільшенням частоти електричного поля перехід носіїв заряду в нове положення рівноваги ускладнюється, що і призводить до збільшення вкладу в діелектричні втрати системи і, відповідно, до росту провідності [172].

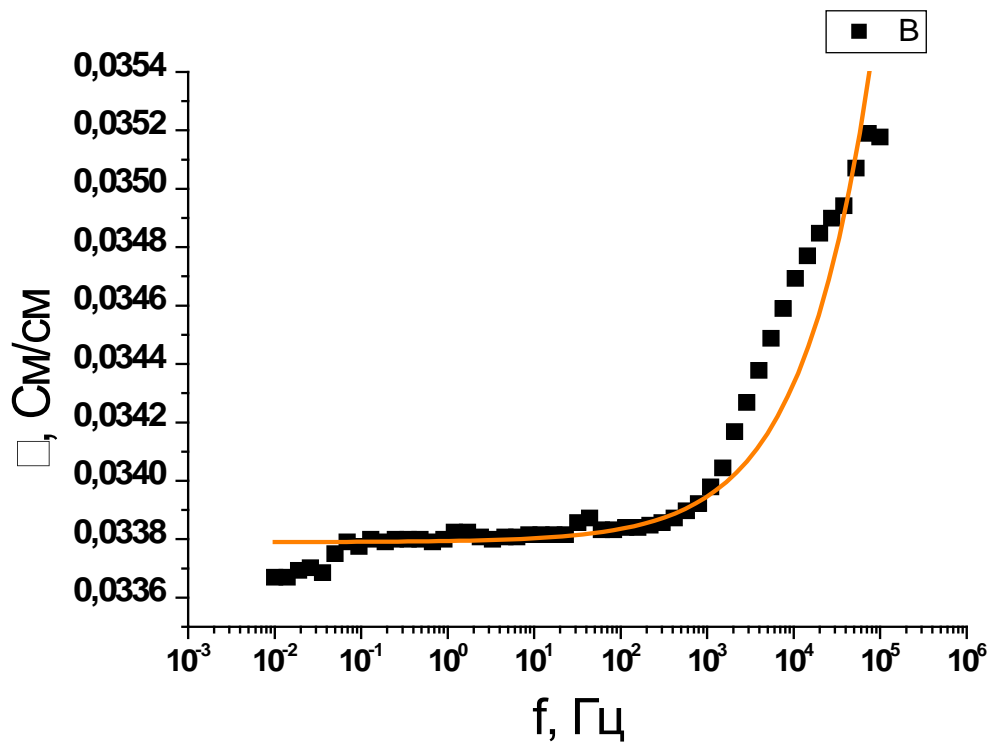


Рис. 3.10. Частотна залежність провідності тонкої плівки CdTe.

Збільшення провідності з частотою також свідчить про існування локалізованих станів в тонких плівках CdTe. Можливість існування таких станів підтверджується тим, що досліджувана плівка є полікристалом, де перенесення носіїв заряду обмежене наявністю потенціальних бар'єрів на міжзеренних межах, а також власними дефектами безпосередньо в кристалітах. Стрибкова провідність відбувається по локалізованих станах, які створюються протяжними дефектами – міжзеренними межами і дислокаціями невідповідності [172].

3.4.1. Тестові вимірювання імпедансних зразків

Для визначення похибки та лінійності вимірювання електропровідності високоомних зразків CdTe проведено серію вимірювань тестових резисторів з відомим опором і точністю. Результати всіх вимірювань аж до 10 ГОм вписалися в паспортну точність для вимірювальних елементів. Для резисторів до 100 кОм похибка склала 1 %, для резисторів 1-100 МОм – 3 %, а номінали 1-10 ГОм – 5 % [145].

Результати вимірювання ВАХ реальних зразків CdTe приведено на рис. 3.11. Видно, що до напруги 600 В ВАХ лінійна і проходить через початок координат, даючи стабільно опір в 300 ГОм, при подальшому збільшенні напруги опір зразка різко зменшується до 150 - 120 ГОм, що може бути пов'язано з мікропробом в полікристалічному зразку [121, 146, 147].

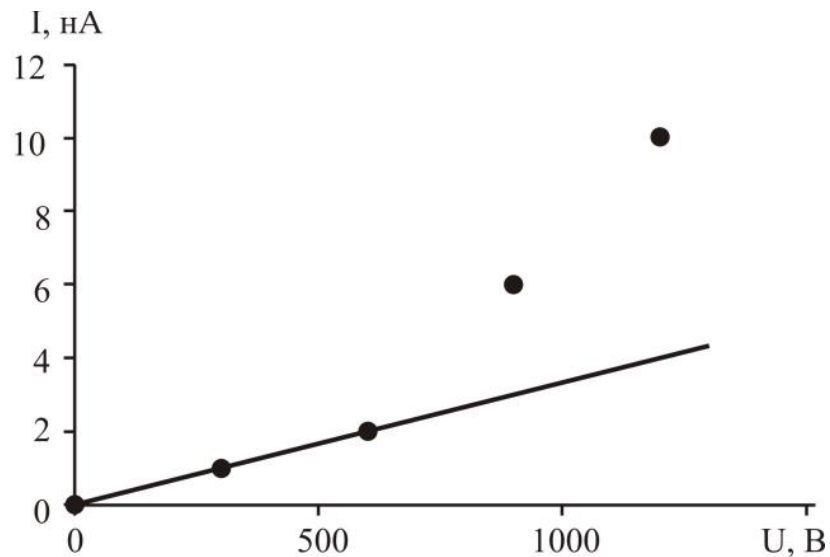


Рис. 3.11. ВАХ плівки CdTe товщиною 540 нм.

Об'ємні заряди існують на межі розділу електрод - плівка, на межі плівка-підкладка, а також на межі зерен у плівці. Межа плівка-підкладка, яка зазвичай становить лише кілька атомних відстаней, може впливати на МЗ в осаджених плівках CdTe. Ці атомні шари в першу чергу можуть містити залишкові оксиди, продукти реакції плівки з підкладками [174] і т.д. Поверхневі стани можуть впливати на МЗ поблизу поверхні, крім МЗ, що виникли в результаті неповного склеювання, тобто власних дефектів.

Зразки освітлювалися інфрачервоним триватним світлодіодом IRLED з достатньо вузьким спектром, близьким до монохроматичного, з довжиною хвилі 940 нм. Дослідження фотопровідності проводили при напрузі 600 В.

Залежність питомого опору від приведеної освітленості наведено на рис. 3.12 [146]. Результати вимірювань питомого опору добре узгоджуються з

даними, наведеними в літературі для плівок такого ж хімічного складу і отриманих аналогічними методами [141, 146].

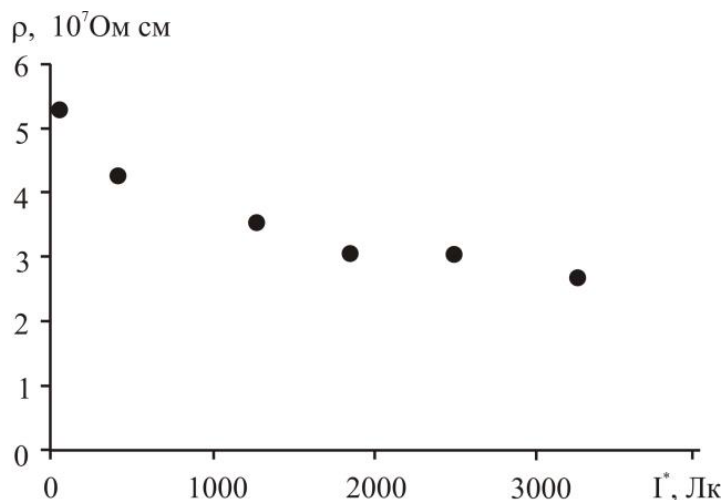


Рис. 3.12. Залежність питомого опору плівки CdTe товщиною 540 нм від освітленості.

Полікристалічна плівка містить велику кількість зерен і МЗ. Складові атоми в МЗ неупорядковані. Тому виникає велика кількість дефектів до неповного зв'язку атомів, що утворюють енергетичні стани в забороненій зоні. Дефектні стани ефективно діють як пастки-носії і після захоплення вони заряджаються, створюючи тим самим потенціальний бар'єр на МЗ.

Темнова провідність зростає за рахунок термічно генерованих носіїв з пасток разом із зменшенням ширини забороненої зони (ШЗЗ). Центри захоплення електронів, що виникають з надлишку вакансій Cd та / або Te, обмежують процес провідності [175].

Дефекти МЗ призводять до виникнення потенціальних бар'єрів, які обмежують механізм фотопровідності в плівках CdTe. Існування таких дефектів підтверджується темновими енергіями активації, що з'явилися в зовнішній області температурної залежності фотопровідності, а також сублінійною залежністю фотопровідності від інтенсивності світла в плівках. Виявлено, що спостережувані енергії фотоактивації зменшуються в темноті, що пояснюється процесом активації рухливості внаслідок зниження висоти бар'єру граничного

зерна при освітленні. Фактично, зниження висоти потенціального бар'єру залежить від температури та інтенсивності освітлення. Зниження більше при низькій температурі і викликає максимальну фоточутливість при кімнатній температурі.

Результати вимірювання фотопровідності приведені на рис. 3.13. Видно, що для всіх зразків провідність при освітленні суттєво зростає, причому чим тонша плівка, тим ця залежність сильніша.

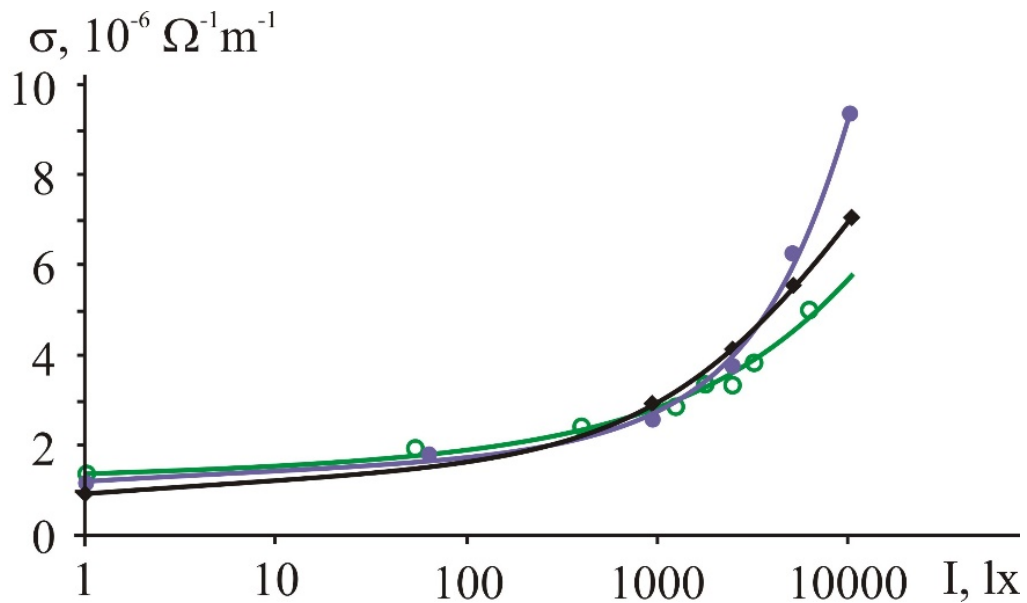


Рис. 3.13. Залежність питомої електропровідності від освітленості для тонких плівок CdTe різної товщини: ● – товщина 200 нм, підкладка – слюда; ◆ – товщина 320 нм, підкладка – поліроване скло; ○ – товщина 540 нм, підкладка – слюда.

3.4.2. Фоточутливість плівок CdTe

Плівки CdTe, нанесені при $T_{II} = 473$ К є фоточутливими. Оскільки коефіцієнт поглинання майже обернено пропорційний до товщини, то товщина плівки береться 400 нм для кращого поглинання падаючого світла на плівки. Виявлено, що ВАХ плівок CdTe, виміряних при різних температурах навколишнього середовища T в темряві та під освітленням, є омичними. Темнова провідність вирощених плівок CdTe, виміряна при кімнатній температурі,

становить $10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Темнова провідність, а також фоточутливість зростають зі збільшенням T_{II} в діапазоні 303–573 К [154].

Фоточутливість є ефективним параметром у визначенні фотопровідності. Фоточутливість значною мірою залежить від природних та зовнішніх недосконалостей, які можуть діяти як центри захоплення, або як центри рекомбінації. Полікристалічна плівка містить велику кількість зерен і МЗ. На МЗ виникає велика кількість дефектів і обірваних атомних зв'язків, які утворюють додаткові енергетичні стани. Дані енергетичні стани ефективно захоплюють носії заряду, тим самим створюючи потенціальний бар'єр на межі зерна. Враховуючи рівномірну структуру міжзеренної межі з середньою висотою бар'єру E_{bd} , темнова провідність у плівці виражається як [157]:

$$\sigma_D = N_C e \mu_0 e^{-(\Delta E + E_{bd})/kT} = N_C e \mu_0 e^{-\Delta E_D/kT} \quad (3.12)$$

де N_C – густина станів у зоні провідності, μ_0 – рухливість носіїв в зерні.

При освітленні провідність плівки може зростати за рахунок збільшення надлишкових носіїв, а також через зменшення висоти бар'єру в залежності від енергії падаючого фотона. В роботі [157] встановлено, що зміна провідності внаслідок генерації носіїв є незначною по відношенню до термічно генерованих носіїв, а провідність при освітленні зростає, в основному, завдяки підвищенню рухливості носіїв на межах зерен (активації рухливості), що виникає внаслідок бар'єрної модуляції. Загальна фотопровідність у плівках при освітленні може бути виражена як:

$$\sigma_L = N_C e \mu_0 e^{-(\Delta E + E_{bl})/kT} = N_C e \mu_0 e^{-\Delta E_L/kT} . \quad (3.13)$$

$$\Delta E_L = (\Delta E + E_{bl}) \quad (3.14)$$

Тут ΔE_L - енергія фотоактивації, E_{bl} – висота бар'єру під освітленням.

Зменшення висоти бар'єру, або енергія активації рухливості може бути виражена як:

$$\Delta E_{\mu} = (\Delta E_D - \Delta E_L) \quad (3.15)$$

Енергія активації рухливості ΔE_{μ} залежить від часу життя носіїв заряду, що, в свою чергу, залежить від інтенсивності світла, а також від температури. Взаємозв'язок між фотопровідністю і енергією активації рухливості запишеться з рівнянь (3.12) і (3.13) як

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_D} = e^{\Delta E_{\mu}/kT} . \quad (3.16)$$

Фоточутливість S визначається формулою

$$S = (\sigma_L - \sigma_D) / \sigma_D . \quad (3.17)$$

Слід відмітити, що фоточутливість в значній мірі залежить від дефектів конструкції, які можуть виступати в якості центрів захоплення або рекомбінації. У полікристалічних плівках CdTe фотопровідність визначається в основному процесами на межах зерен. На основі результатів досліджень АСМ (рис. 3.14) визначено середній розмір кристалітів, а фоточутливість плівок різної товщини і структурної досконалості представлена на рис. 3.15 [145].

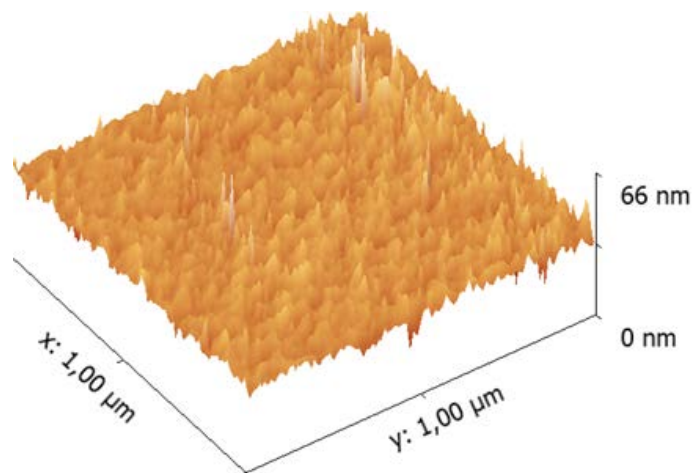


Рис. 3.14. АСМ-зображення поверхні плівки CdTe товщиною 300 нм на полірованій скляній підкладці.

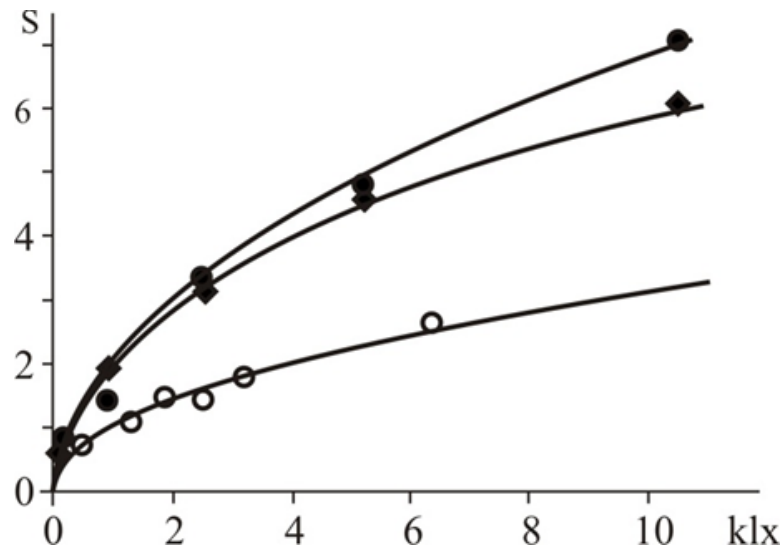


Рис. 3.15. . Залежність фоточутливості від освітленості для тонких плівок CdTe різної товщини: ● - товщина 200 нм, підкладка – поліроване скло; ◆ - товщина 320 нм, підкладка - поліроване скло; ○ - товщина 540 нм, підкладка – слюда; середній розмір зерна становить 25 нм (●), 30 нм (◆), 90 нм (○).

Видно, що фоточутливість плівок, отриманих на полірованих скляних підкладках, значно вища, ніж для плівок, отриманих на свіжих сколах слюди (111) і зростає зі зменшенням товщини плівки. Це пов'язано з тим, що питомий внесок МЗ зростає зі зменшенням розміру кристалітів [145]. Енергії фотоактивації зменшуються в темряві із збільшенням інтенсивності білого світла. Це зменшення енергії фотоактивації при більш високому рівні освітлення, в першу чергу, пояснюється зниженням межі міжкристалічного граничного потенціалу висоти бар'єру. Очікується, що потенціальний бар'єр, по суті, сильно впливає на рухливість носіїв і тим самим контролює фоточутливість.

Використовуючи (3.16) і (3.17), фоточутливість може бути виражена як функція енергії активації рухливості:

$$S = e^{\frac{\Delta E_{\mu}}{kT}} - 1. \quad (3.18)$$

На рис. 3.16. наведено залежності розрахованих енергій активації рухливості від освітленості [141].

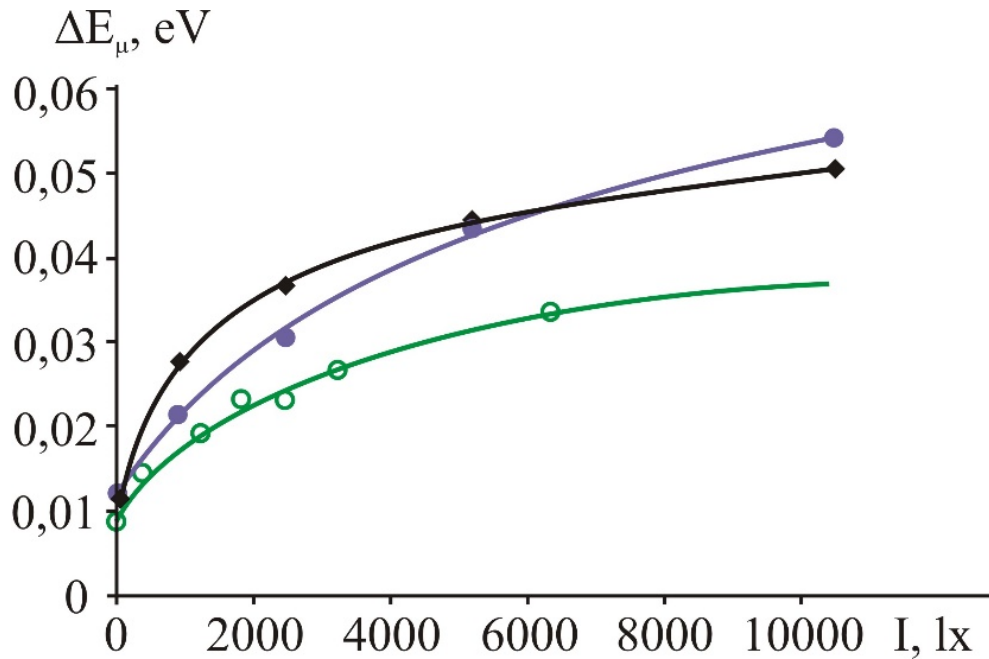


Рис. 3.16. Залежності розрахованих енергій активації рухливості від освітленості для тонких плівок CdTe різної товщини: ● – товщина 200 нм, підкладка – слюда; ◆ – товщина 320 нм, підкладка – поліроване скло; ○ – товщина 540 нм, підкладка – слюда.

Енергія фотоактивації зменшується в темряві, що пояснюється на основі ефекту МЗ. Струм, втрачений до рекомбінації на ділянці об'ємного заряду МЗ, негативно впливає на фоточутливість плівок. Зниження фоточутливості з підвищенням температури пояснюється зменшенням процесу фотозбудження. Виявлено, що час життя неосновних носіїв змінюється обернено пропорційно з інтенсивністю світла і тим самим підтверджує керовану дефектами фотопровідність в тонких плівках CdTe.

Слід звернути увагу, що для плівок, отриманих на підкладках полірованого скла, отримані енергії є близькими і змінюються в межах 0,012-0,05 eV, а для плівок, отриманих на свіжих сколах слюди, отримано значно менші значення енергій активації рухливості 0,009-0,03 eV [141, 176].

3.4.3. Тонкоплівкові гетероструктури CdTe в сонячній енергетиці

Однією з переваг напівпровідників на основі CdTe у порівнянні з Si є їх більш ефективне поглинання оптичного випромінювання, що допускає виготовлення дешевших тонкоплівкових СЕ. При чому середня ефективність η гетероструктур (ГС) n -CdS / p -CdTe при 300 К в умовах освітлення AM1,5 становить $\sim 16\%$, що майже в два рази менше теоретичного значення [177].

Вважається, що однією з причин цього є малий час життя τ_s неосновних носіїв, що обумовлюють високу швидкість рекомбінації ν_s на межах розділу компонент ГС та зерен полікристалічної плівки CdTe. У зв'язку з цим зменшення ν_s (збільшення τ_s) повинно приводити до поліпшення основних параметрів СЕ - струму короткого замикання J_{sc} та напруги холостого ходу V_{oc} . Експериментально це підтверджується авторами [178], які спостерігали збільшення V_{oc} з 0,84 до 0,93 В при заміні полікристалічної плівки CdTe монокристалічною підкладкою в гетероструктурних СЕ n -CdS / p -CdTe. Низькі значення J_{sc} , а в кінцевому підсумку і ККД цих зразків, зумовлені великим опором досить товстих базових підкладок p -CdTe, концентрація вільних дірок в яких при 300 К не перевищує $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. А покращення структурної досконалості фотоактивного шару p -CdTe в тонкоплівкових СЕ n -CdS / p -CdTe дозволило підняти η до $\sim 21\%$, хоча V_{oc} зростає всього на 0,03 В [179, 180].

Збільшення ефективності в даному випадку пов'язане з ростом J_{sc} внаслідок різкого зменшення послідовного опору ГС, що визначається тонким шаром p -CdTe. При цьому струм короткого замикання I_{sc} є лінійною функцією рівня освітленості L при її зміні в межах більше чотирьох порядків. Напруга холостого ходу V_{oc} пропорційна $\lg L$ при низьких рівнях освітленості і прагне до насичення при великих, рис 3.17.

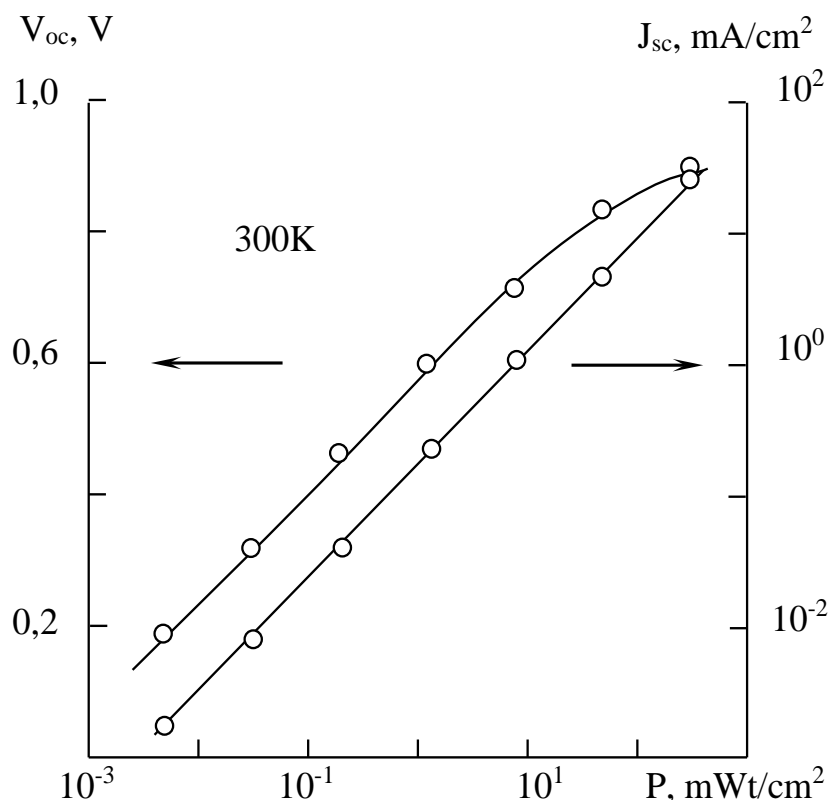


Рис. 3.17. Залежності J_{sc} та V_{oc} для поверхнево-бар'єрних діодів на CdTe:O субстраті від густини потоку випромінювання сонячної енергії.

Невелике значення приросту V_{oc} дозволяє зробити висновок про те, що час життя неосновних носіїв визначається, переважним чином, рекомбінаційними процесами на межі поділу компонент ГС. Тим часом, використовуючи різні способи пасивації поверхонь монокристалів і крупнозернистих напівкристаличних плівок, можна зменшити величину швидкості рекомбінації ν_s на 1-2 порядки [181].

Література до розділу 30, 44, 48, 116, 121, 141, 145-181.

Розділ 4.

ПРОЦЕСИ ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У ЛЕГОВАНИХ ПЛІВКАХ CdTe

Наведено результати впливу високотемпературного відпалу та гартування на механізми зміни концентрації носіїв. Досліджено діркову провідність тонких шарів кадмій телуриду з домішками Li та Ca. Проаналізовано дефектоутворення у кадмій телуриді внаслідок легування Li та Ca, а також легуванням O за допомогою термічних методів. Проведено кристалоквазіхімічний аналіз кадмій телуриду, легovanого Ca та Li, для якісного опису процесів дефектоутворення. Здійснено дослідження електричних властивостей легованих поверхневих шарів CdTe домішками Ca та Li. Показано формування поверхнево-бар'єрних структур на базі підкладок CdTe:Li та CdTe:O.

4.1. Вплив високотемпературного відпалу та гартування на механізми зміни концентрації носіїв

Оцінимо концентрацію вільних дірок у дифузійних шарах при кімнатних температурах. Якщо прийняти товщину шарів з домішками Ca однаковою і такою, що не перевищує 10 мкм, то отримаємо з рівняння:

$$\rho_p = R_p \frac{s}{l} = R_p \frac{l_0 d}{l}; R_p d, \quad (4.1)$$

для питомого опору ρ_p значення 2 Ом·см.

У рівнянні (4.1) l і d – довжина і товщина дифузійного шару, а l_0 – ширина золотого контакту, яка у нашому випадку співпадає з l . Коректність вимірювань R_p обумовлено тим, що дифузійний p -шар ізольований від низькоомної n -підкладки високоомною i -областю, яка їх електрично розв'язує.

Слід зауважити, що висока діркова провідність шарів викликана саме дифузією легуючих домішок, а не утворенням нової хімічної сполуки p -типу внаслідок відпалу, що підтверджується наступними експериментальними фактами. Перший з них полягає в ідентичності диференціальних спектрів ОВ шарів і підкладок, що свідчить про їх однакову ШЗЗ. По-друге, результати Х-променевого флуоресцентного аналізу вказують на високу концентрацію домішок $N_{\text{дом}}$ у легованих шарах, яка досягає 10^{20} см^{-3} , однак суттєво перевищує

максимальну концентрацію рівноважних дірок ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Така велика різниця $N_{\text{дом}} - p_0$ свідчить, з одного боку, про те, що легуючі атоми можуть входити не тільки в катіонні вузли, а з іншого – про більш складний ансамбль утворених ВТД, до складу якого можуть входити не лише вакансії кадмію V_{Cd} та міжвузлового телуру Te_i , але й інші центри. Крім того, приведені значення концентрації вільних дірок p_0 мають оціночний характер внаслідок невизначеності товщини шару, що потребує окремих досліджень [182].

4.2. Діркова провідність тонких шарів кадмій телуриду з домішками Li та Ca

Для визначення деяких важливих параметрів отриманих шарів, зокрема, енергії йонізації E_a електрично активних центрів та концентрації вільних дірок p_0 , необхідно знати абсолютні значення їх питомого опору ρ_p або провідності σ_p . Для оцінки p_0 скористаємося відомим виразом для електропровідності

$$\rho_p^{-1} = \sigma_p = e\mu p_{0\text{CdTe}}^* \quad (4.2)$$

При цьому σ_p складним чином залежить від температури внаслідок різних законів зміни $\mu_p(T)$ і $p_0(T)$, які, відповідно до [98], описуються виразами виду

$$\mu_p(T) \sim T^m \quad \text{і} \quad p_0(T) \sim T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_a}{nkT}\right). \quad (4.3)$$

Тут m залежить від механізму розсіювання носіїв і змінюється від $-3/2$ до $3/2$, а $n=1$ або $n=2$ для сильно або слабокомпенсованого напівпровідника. Слід звернути увагу на те, що з досвіду набагато простіше вимірювати опір шару R_p , вираз для якого включає σ_p , тобто

$$R_p = \frac{l_0}{\sigma_p \cdot S} = \frac{l_0}{\sigma_p \cdot l \cdot d}. \quad (4.4)$$

Тут d – товщина дифузійного шару, l – ширина омічного Au-контакту, l_0 – відстань між ними, рис. 4.1. Коректність вимірювання R_p обумовлена тим, що дифузійний p -шар ізольований від низькоомної n -підкладки високоомною i -областю, яка їх електрично «розв'язує».

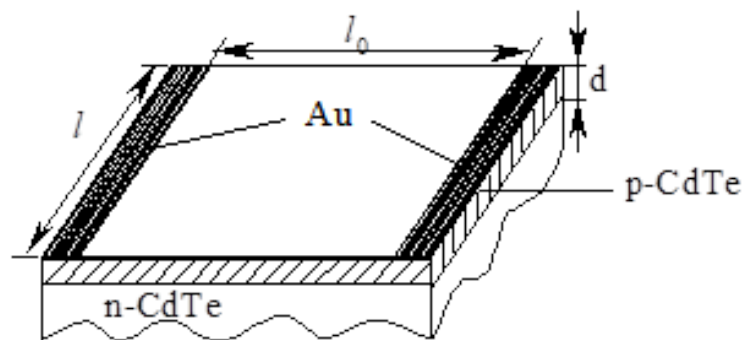


Рис. 4.1. Схематичне зображення структури об'єктів дослідження.

Отже, наведені результати переконливо свідчать про можливість отримання високої діркової провідності в CdTe ізовалентними домішками II групи. Подальші дослідження мають бути спрямовані на розробку методу визначення товщини дифузійних шарів, а також на встановлення складу дефектів та їх основних параметрів [99].

4.3. Дефектні стани кадмій телуриду, легованого Li та Ca

Однією з серйозних проблем, що виникають при розробці бар'єрних детекторів на основі кристалічного телуриду кадмію, є складність отримання шарів з високою дірковою провідністю. Це пов'язано з високою енергією йонізації і низькою розчинністю акцепторних домішок навіть при високих температурах T , а також з посиленням процесів самокомпенсації з підвищенням температури. Альтернативним способом вирішення цієї проблеми може бути використання технологій, що забезпечують переважну генерацію малих (20-40 меВ) ВТД акцепторного типу в телуриді кадмію.

Досліджено електрофізичні властивості шарів p -CdTe, отриманих відпалом монокристалічних підкладок n -CdTe на повітрі (кисень) і в киплячій суспензії солей ряду елементів I і II груп (Ba, Ca, Li, K, Na) таблиці Менделєєва. Діркова провідність отриманих шарів підтверджується знаком термоерс і лінійністю ВАХ контактів Au до них, які явно нелінійні по відношенню до базової підкладки, рис. 4.2 [183]. Схематичне зображення структури досліджуваних зразків з омичними контактами показано на рис. 4.1. Енергії

йонізації електрично активних акцепторних домішок в дифузійних шарах визначалися по нахилу температурних залежностей опору шару між двома золотими контактами (рис. 4.2), значення яких наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Енергія йонізації домішкових центрів

Акцепторні домішки	O	Ba	Ca	Li	K	Na
E, eV	0,3	0,04	0,1	0,12	0,14	0,15

Лінійність ВАХ цих контактів підтверджує їх омичність, а також дірковий тип провідності отриманих шарів, крива 1 на рис.4.2. В той же час аналогічні контакти до базових підкладок $n\text{-CdTe}$ є суто нелінійними (крива 2 на рис 4.2), що свідчить про наявність потенціального бар'єру між Au і телуридом кадмію. Струм при цьому контролюється обернено зміщеним контактом, причому вигляд ВАХ залишається незмінним при зміні полярності прикладеної напруги.

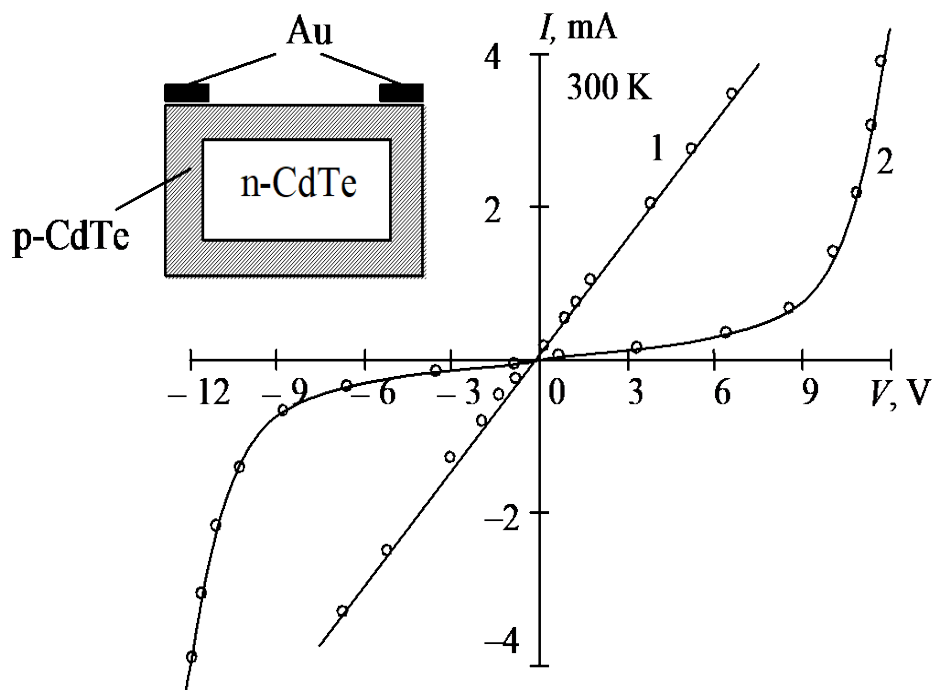


Рис. 4.2. Залежність $I(V)$ між двома Au-контактами, нанесеними на шари CdTe:Ca (1) та базові підкладки CdTe (2). Вставка - структура зразка $n\text{-CdTe}$ з дифузійним p -шаром [183].

Енергію йонізації електрично активних центрів можна знайти із залежності $R_p(T)$, допустивши, що вона визначається, головним чином, експоненційним множником для $p_0(T)$ у формулі (4.3). Це підтверджується даними рис. 4.3, з якого видно, що досліджувані залежності $R_p(T)$ в координатах $\ln R_p - \frac{10^3}{T}$ являють собою прямі, енергетичний нахил яких збігається з E_a . Розрахункові значення енергій з урахуванням сильної компенсації становлять 120 меВ для шарів CdTe:Li та 100 меВ і 175 меВ для шарів CdTe:Ca відповідно. Для полегшення ідентифікації виявлених центрів проводиться якісний аналіз механізмів дефектоутворення для використовуваних домішок. При цьому слід врахувати як розміщення цих елементів в таблиці Менделєєва, так і їх атомів у кристалічній ґратці CdTe [184].

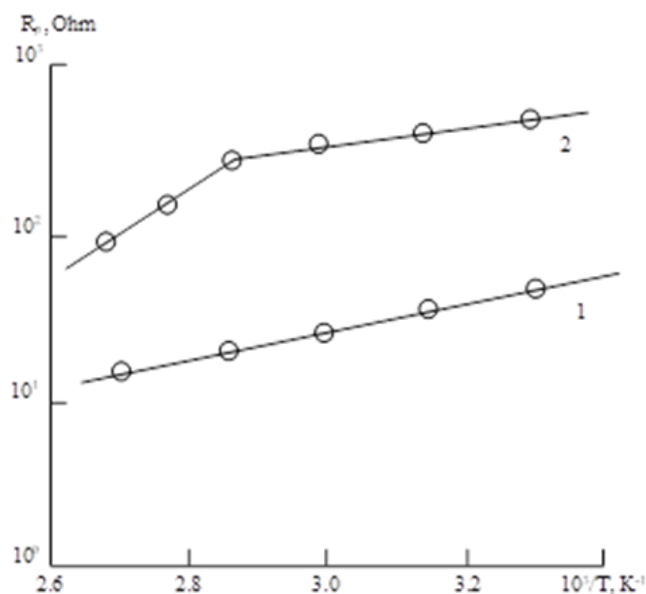


Рис. 4.3. Температурні залежності опору між двома омичними контактами для шарів CdTe: Li (1) і CdTe: Ca (2).

Домішка Літію у кадмій телуриді призводить до утворення складних комплексів точкових дефектів, енергетичні рівні яких знаходяться на відстані 0,14-0,27 еВ вище валентної зони [185].

Атоми Li, в принципі, можуть утворювати два типи рівнів (акцепторний і донорний) в залежності від позиції, яку займає в кристалічній ґратці CdTe. Перебуваючи у вузлах катіонної (кадмієвої) підґратки, літій утворює акцепторні центри з енергією йонізації ~ 70 меВ [30], що не узгоджується з енергією E_a , знайденою із залежності $R_p(T)$, крива 1 на рис. 4.3. У зв'язку з цим слід допустити, що діркова провідність шарів CdTe:Li обумовлена так званим А-центром, до складу якого входять негативні двозарядні вакансії кадмію V_{Cd}'' і невеликий донорний рівень, утворений міжвузловим атомом літію Li_i [30].

Для отримання ж у результаті ізовалентного легування Са власних дефектів акцепторного типу (вакансій кадмію V_{Cd} і міжвузлового телуру Te_i) необхідно, щоб ефективний заряд кадмій телуриду Q_{CdTe}^* був меншим від ефективного заряду сполуки, в які входять ІВД. Якщо вважати, що кальцій входить у вузли катіонної підґратки, то ефективний заряд сполуки СаТе буде більшим ніж CdTe, тобто $Q_{CdTe}^* < Q_{CaTe}^*$. (Відзначимо, що ефективні заряди розраховувалися за формулою Полінга (1.5) з урахуванням електронегативності елементів Cd, Са і Те [186]). Разом з тим, і в цьому випадку енергії активації (крива 2 на рис. 4.3) не узгоджуються з енергіями йонізації зазначених центрів, що свідчить про більш складний ансамбль утворених ВТД. З'ясування ж причин цих розбіжностей вимагають додаткових досліджень, зокрема, низькотемпературної люмінесценції [182].

Оцінимо концентрацію вільних дірок в дифузійних шарах при кімнатних температурах, приймаючи товщину $d=10$ мкм для зразків обох типів. З огляду на типову рухливість дірок $\mu_p = 50$ см²/В·с [30] отримаємо, що їх концентрація p_0 в отриманих шарах знаходиться в межах $(5-50) \cdot 10^{15}$ см⁻³. Це досить високі значення, беручи до уваги аномально низьку (~ 400 К) температуру легування [187].

Наведені результати свідчать про можливість отримання досить високої діркової провідності в CdTe шляхом низькотемпературного відпалу підкладок у водяних суспензіях солей LiNO₃ та Са(NO₃)₂. Подальші дослідження повинні

бути спрямовані на розробку методів визначення товщини дифузійних шарів, а також встановлення складу точкових дефектів і їх основних параметрів [182].

4.4. Кристалоквазіхімічний аналіз кадмій телуриду, легованого Са та Лі

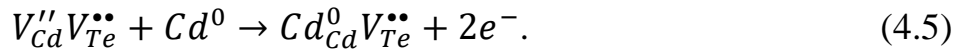
Кальцій, будучи елементом II групи відіграє в кадмій телуриді роль ІВД, яка, на відміну від звичайної домішки типу Лі, не завжди утворює локальні рівні в забороненій зоні напівпровідника, проте може стимулювати генерацію ВТД донорного або акцепторного типу [176]. У зв'язку з цим, участь цих двох представників I і II групи таблиці Менделєєва в процесах дефектоутворення CdTe вимагає більш детального розгляду для кожної із домішок [182, 176].

4.4.1. Легування кальцієм

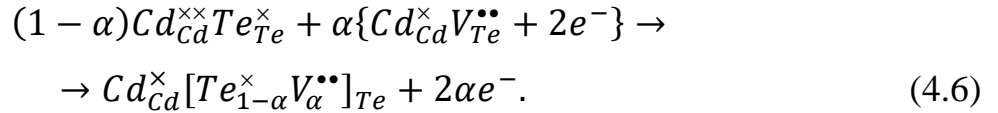
Якщо вважати, що кальцій входить у вузли катіонної підґратки, то ефективний заряд сполуки СаТе буде більшим, ніж CdTe, тобто $Q_{CdTe}^* < Q_{CaTe}^*$. При зазначеній нерівності, ізовалентна домішка сприяє генерації ВТД акцепторного типу (вакансій кадмію V_{Cd} і міжвузлового телуру Te_i). Ефективні заряди розраховувалися за формулою Полінга (1.5) з урахуванням електронегативності елементів Cd, Са і Те [188].

Для якісного опису дефектоутворення у кристалічних структурах зручно використовувати метод кристалоквазіхімічного аналізу, який був успішно реалізований для моделювання дефектної підсистеми кристалів у системах на основі телуриду свинцю [188]. Кристалоквазіхімічний підхід заснований на суперпозиції кристалоквазіхімічних кластерів базової та легуючої сполук [189]. Ці кластери формуються на основі антиструктури, яка має вигляд $V_{Cd}''V_{Te}^{\bullet\bullet}$ для телуриду кадмію, де V_{Cd}'' і $V_{Te}^{\bullet\bullet}$ – двозарядні вакансії кадмію та телуру, “'” та “••” – позначають відповідно негативні та позитивні заряди. Враховуючи запропоновану модель дефектної підсистеми тонких плівок CdTe [160], відповідні кристалоквазіхімічні формули можна представити наступним чином [190].

Кристалоквазіхімічний кластер n -CdTe (надлишок кадмію в межах області гомогенності):

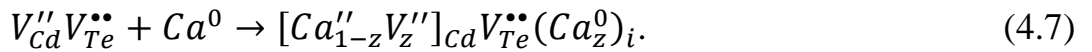


Тоді кристалоквазіхімічна формула n -CdTe:

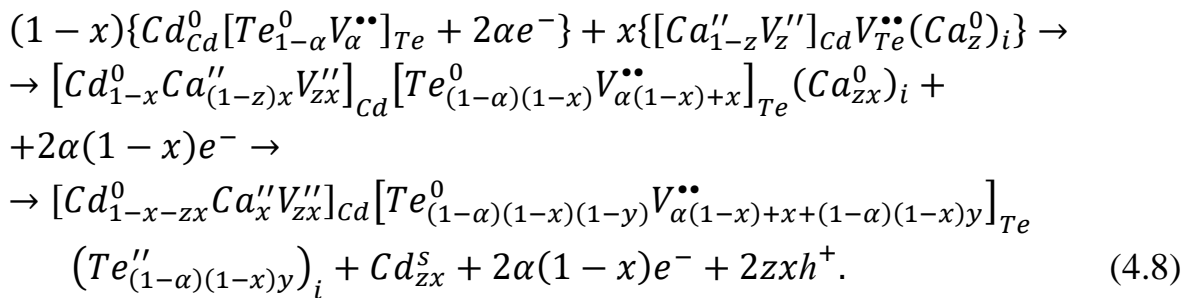


Тут α – початкове відхилення від стехіометрії на боці Cd, e^- – електрон, “х” позначає нейтральний заряд.

Легуючий кластер для домішки кальцію:



Кристалоквазіхімічна формула n -CdTe:Ca як суперпозиція легуючого кластеру і базової сполуки (4.6) [190]:



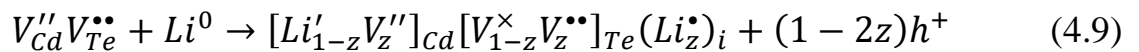
Тут x – атомна частка кальцію, y – коефіцієнт диспропорціонування телуру в кристалічній структурі CdTe, h^+ – дірка.

4.4.2. Легування літієм

При вивченні взаємодії точкових дефектів та механізмів дифузії літію у кристалах CdTe авторами [191, 192] розглядалася можливість утворення, крім дефектів заміщення Li_{Cd} , які діють як мілкі акцептори, також міжвузлового літію Li_i , який є мілким донором [190].

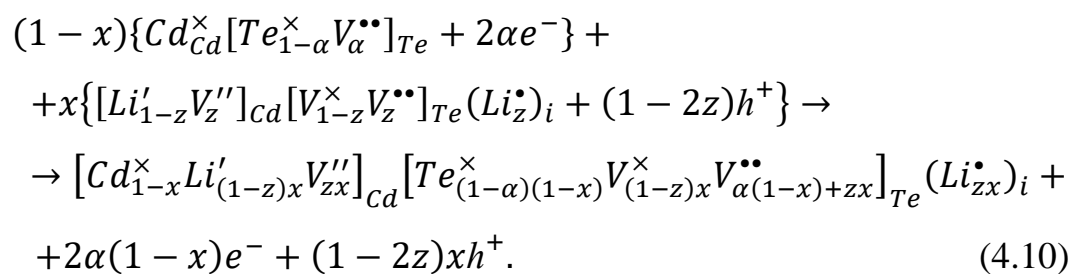
Акцепторну дію літію при легуванні кадмій телуриду за умови заміщення ним кадмію можна пояснити наступним чином. У кристалічній ґратці, в якій кристалізується CdTe, йони кадмію і телуру двозарядні: Cd^{2+} і Te^{2-} відповідно. Це пов'язано з тим, що атоми кадмію з конфігурацією валентних електронів $Cd (5s^2 5p^0)$ віддають два електрони на хімічний зв'язок, тобто $Cd (5s^2 5p^0) \xrightarrow{-2e^-} Cd^{2+} (5s^0 5p^0)$, а атоми телуру приймають їх: $Te (5s^2 5p^4) \xrightarrow{+2e^-} Te^{2-} (5s^2 5p^6)$. Утворення вакансій у катіонній підґратці чи заміна кадмію одновалентною домішкою (наприклад, Li) призводить до зміни як заряду, так і характеру зв'язку із сусіднім атомом Te. При цьому атоми літію віддають по одному електрону, коли заміщають Cd та компенсують лише одну дірку, тому діють як акцептори: $Li (2s^1) \xrightarrow{-e^-} Li^+ (2s^0)$.

Легуючий кластер для домішки літію запишеться наступним чином:



тут z – коефіцієнт диспропорціонування літію в кристалічній структурі CdTe.

Кристалоквазіхімічну формулу n -CdTe:Li отримаємо як суперпозицію легуючого кластеру і базової сполуки (9):



Тут x – атомна частка літію [182, 190].

4.5. Дефектоутворення у кадмій телуриді, легуваному O_2

Експлуатація фотоперетворювачів у жорстких умовах (відкритий космос, концентратори сонячного випромінювання тощо) вимагає заміни

розповсюджених кремнієвих СЕ діодами на основі інших матеріалів. Перспективними з цієї точки зору можуть виявитись бар'єрні структури різного типу, активною областю яких є CdTe [193]. Оптимальна ШЗЗ E_g для перетворення сонячної енергії в електричну, значно вищі температурна та радіаційна стійкості порівняно з кремнієм - параметри CdTe, які можна значно поліпшити шляхом легування матеріалу ІВД [194]. Для CdTe нею може бути, зокрема, домішка кисню. Цікавість до шарів CdTe:O викликана насамперед тим, що на поверхнево-бар'єрних структурах з таким шаром уже отримана досить висока ефективність фотоперетворення [195].

Проаналізуємо в першу чергу найбільш суттєві риси поведінки кисню у телуриді кадмію. Знаходячись в одному ізовалентному стовпчику з телуром, кисень заміщує його, а це призводить до зміни ефективного заряду зв'язку Q^* . Цю відмінність прийнято характеризувати параметром β^* , який визначається співвідношенням [196]:

$$\beta^* = 1 - \frac{Q_{CdO}^*}{Q_{CdTe}^*} \quad (4.11)$$

Тут символами Q_{CdO}^* і Q_{CdTe}^* позначено ефективні заряди сполук CdO і CdTe, які легко визначити за відомими значеннями йонності. Використовуючи останні, отримаємо для $\beta^* \approx 0,01 > 0$. Додатня величина β^* свідчить про те, що ІВД кисню призводить до додаткової генерації власних дефектів акцепторного типу – міжвузлового телуру Te_i та вакансій кадмію V_{Cd} . Відзначимо, що концентрація цих дефектів може бути досить значною, оскільки співмірна з концентрацією ІВД, яка вводиться у базову підкладку [196]. З іншого боку, вакансії здійснюють дефокусуючу дію на вибитий йонізуючим випромінюванням атом у певному кристалографічному напрямку [196]. Отже, відбувається додаткове розсіювання динамічного краудіону на цих дефектах, у результаті чого суттєво зростає радіаційна стійкість матеріалу. Мала відмінність ефективних зарядів Q_{CdO}^* і Q_{CdTe}^* не викликає помітної деформації ґратки телуриду кадмію і, внаслідок цього, не повинна приводити до порушення структурної досконалості підкладки.

Проведені у даній роботі дослідження стосуються зразків із модифікованим шаром, СЕ на базі яких забезпечували максимальну ефективність фотоперетворення (~13% при 300 К) [197].

Хімічно оброблена поверхня вихідних зразків неозброєним оком сприймається як дзеркальна, тоді як відпалена поверхня – матова. Дослідження мікроструктури поверхні проводили за допомогою атомно-силового мікроскопа серії Nanoscope IIIa фірми Digital Instruments в режимі періодичного контакту ("тапінг" мода) з використанням кремнієвого зонду, який має радіус заокруглення голки ≈ 10 нм (рис. 4.4). Видно, що вихідні кристали характеризуються зернистою поверхнею із латеральними розмірами зерен 6-28 нм та шорсткістю 1,6 нм (рис. 4.4, а). Поверхня відпалених кристалів відрізняється більш розвинутим рельєфом (шорсткість 23,1 нм). Зокрема, на ній спостерігаються хаотично орієнтовані великомасштабні блоки розміром 800 нм, які самі складаються із субзерен розмірами 60-300 нм (рис. 4.4, б). Для з'ясування причин структурних змін необхідно провести окремі дослідження, що стосуються вивчення впливу умов відпалу (температура і час) та параметрів вихідних підкладок (тип і величина провідності) на мікроструктуру поверхні.

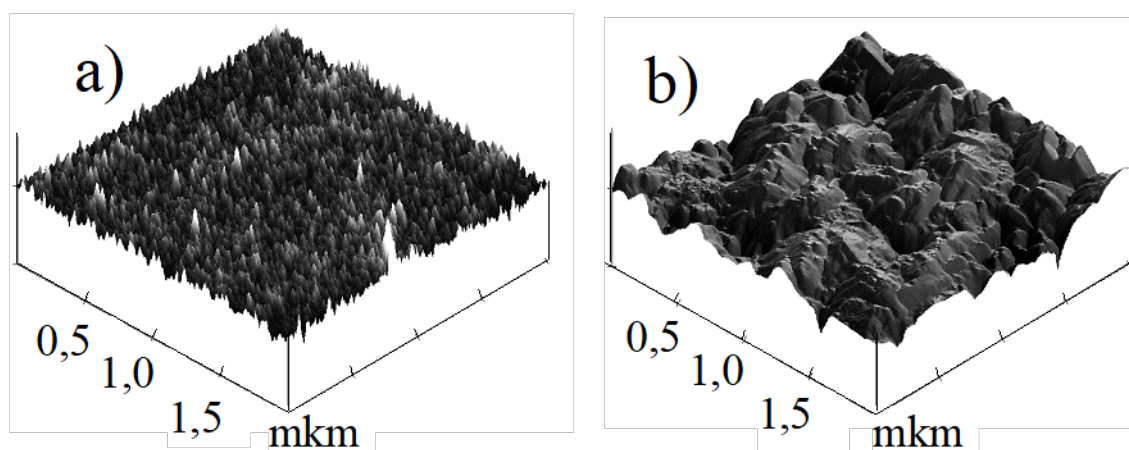


Рис.4.4. Фрагменти АСМ-топограм поверхонь підкладок CdTe і CdTe:Li – а, CdTe:O – б.

Дослідження показують, що змін зазнає також оптичне пропускання зразків, причому особливо чітко це проявляється у диференціальних спектрах.

Як видно з рис. 4.5, на кривих оптичного пропускання T'_ω є кілька максимумів, положення яких визначається параметрами об'єкта досліджень. Для вихідних кристалів характерні дві особливості, які можуть бути пов'язані із рівнями з енергіями $E_1 \approx 0,05$ еВ та $E_2 \approx 0,08$ еВ. Відпал не змінює положення і амплітуди піка E_1 , тобто не впливає на концентрацію цих рівнів. У зв'язку з цим можна допустити, що рівні E_1 викликані власними або неконтрольованими домішковими дефектами акцепторного типу, оскільки пік E_1 – від'ємний. Для донорних центрів E_2 і $E_3 \approx 0,13$ еВ піки у спектрах модульованого пропускання є додатними. У першу чергу слід відзначити різке зменшення амплітуди піка E_2 у спектрах відпалених зразків, де він проявляється тільки у вигляді невеликої сходинки. Разом з тим, значно зростає амплітуда піка E_3 , який у вихідних зразках практично відсутній.

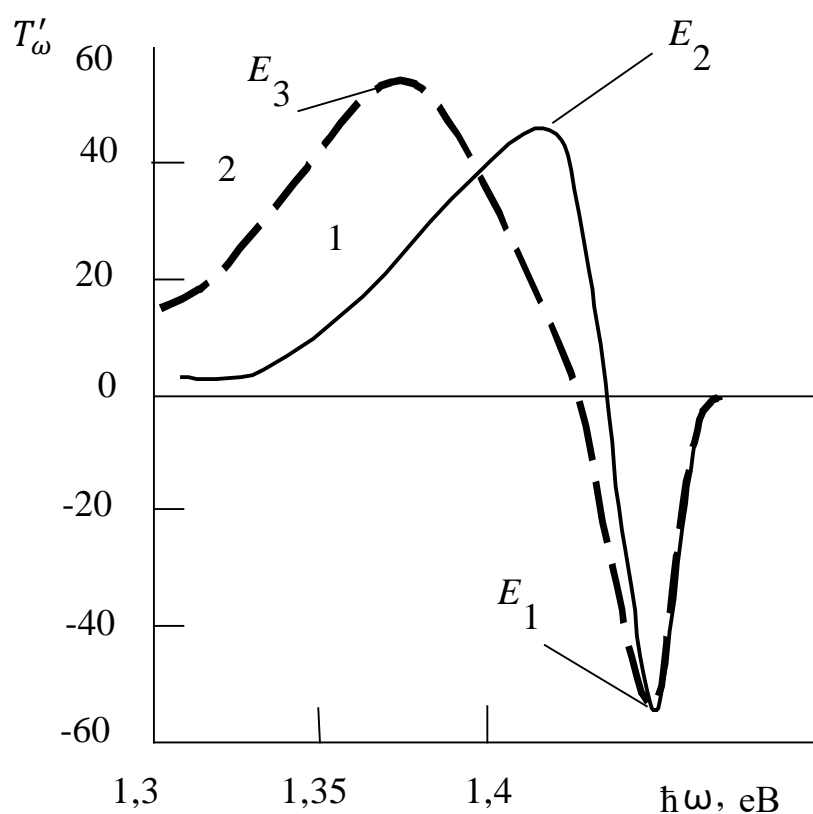


Рис. 4.5. λ -модульовані спектри оптичного пропускання T'_ω вихідних (1) та відпалених (2) кристалів n -CdTe при 300 К [197].

Атмосферний кисень, дифундуючи в телурид кадмію, приводить до компенсації приповерхневого шару напівпровідника. Дослідження показали, що основні параметри фотодіодів з такою модифікованою поверхнею кращі ніж у контрольних, які не пройшли стадію відпалу.

Це ілюструється даними таблиці 4.2, в якій наведено залежності напруги холостого ходу V_{oc} і струму короткого замикання I_{sc} від часу відпалу для діодів, виготовлених на основі CdTe.

Вимірювання проведені в умовах сонячного освітлення AM2, а в таблиці 4.2. вказані параметри, які усередненні по 5 зразках для кожного значення t .

Таблиця. 4.2. Залежності напруги холостого ходу V_{oc} і струму короткого замикання I_{sc} від часу відпалу для діодів на основі CdTe

t , хв	0	5	10	30	60
V_{oc} , В	0,4	0,5	0,7	0,25	0,2
I_{sc} , мА	1	1,5	3	0,5	0,01

Залежності середніх значень V_{oc} та I_{sc} від питомого опору підкладки контактів Au-CdTe:O при $t=10$ хв наведено в таблиці 4.3.

Таблиця. 4.3. Залежності напруги холостого ходу V_{oc} і струму короткого замикання I_{sc} від питомого опору підкладки

ρ , Ом·см	1–5	20–50	103	105
V_{oc} , В	0,5	0,7	0,3	0,2
I_{sc} , мА	2	3	0,2	0,03

Аналіз даних таблиць показує, що оптимальні параметри контактів Au-CdTe досягаються для матеріалу з $\rho=20\text{--}50$ Ом·см та часу відпалу $t=10$ хв. ККД перетворення сонячної енергії в електричну в умовах освітлення AM2 для кращих зразків може досягати при 300 К 13%. Струм короткого замикання таких діодів змінюється від напруги холостого ходу по закону

$$I_{sc} = I_{osc} e^{eV_{oc}/2kT}, \quad (4.12)$$

що вказує на переважаючу генерацію фотоносіїв в області просторового заряду. Залежність I_{sc} від освітленості L лінійна в широкому діапазоні її зміни. Напруга холостого ходу змінюється по закону $V_{oc} \sim \ln(L)$ при малих значеннях освітленості, прямуючи до насичення при великих L . Спектр фоточутливості обмежений діапазоном енергій 1,4–6,0 еВ. Широкий спектр чутливості в поєднанні з високою радіаційною стійкістю телуриду кадмію дозволяють використовувати такі структури в жорстких умовах, зокрема, у відкритому космосі.

Темнові та світлові ВАХ діодів з високоомною ($\rho \approx 10^5$ Ом·см) базою описуються в рамках теорії струмів, обмежених просторовим зарядом. В таких структурах реалізується внутрішнє підсилення, коефіцієнт якого при відносно низьких напругах може досягати декількох тисяч. В зв'язку з цим, інжекційні фотодіоди можуть знайти використання в різних функціональних вузлах оптоелектронної апаратури [198].

Присутність кисню змінює фізичні властивості тонких плівок CdTe, особливо його питомий електричний опір [199]. Кисень може збільшувати напругу розімкнутого ланцюга з 780 до 812 мВ в тонкоплівкових сонячних елементах CdS / CdTe [200]. Однак, при високій концентрації, кисень може збільшити питомий опір пристрою, ймовірно, через генерації безвипромінювальних дефектів [201].

4.6. Електричні властивості шарів, утворених легуванням поверхні кристалу CdTe домішками Са та Лі

Незважаючи на те, що CdTe володіє біполярною провідністю, отримання низькоомних кристалів або i -шарів p -типу продовжує залишатися актуальним завданням. Це обумовлено потребою в p - n -переходах з малим послідовним опором, а також проблемою створення низькоомних контактів до високоомного

p-CdTe. Крім того, тонкі плівки *p*-CdTe є перспективними для створення фотоелементів на основі гетероструктур CdS/CdTe, ITO/CdTe і т.п. [172, 187].

Товщина шару напівпровідника CdTe, яка поглинає світло, становить всього від 1 до 3 мкм. Тому актуальним завданням на даний час залишається отримання *i*-шарів кадмій телуриду *p*-типу провідності. У зв'язку з цим важливим є пошук технологій створення на базових кристалах CdTe тонких приповерхневих шарів з новими властивостями, не впливаючи при цьому на основні параметри базового матеріалу [122].

Оскільки процес легування зразків впливає тільки на провідність поверхневого шару, то прямокутний зразок можна представити у вигляді паралелепіпеда висотою *h* і основою *l* × *l*, який має леговані стінки ефективною товщиною *d* (рис. 4.6, а). Тоді лінійні розміри нелегованого кристалу будуть дорівнювати $h_0 = h - 2d$, $l_0 = l - 2d$, а його опір $R_0 = \rho_0/h_0 = \rho_0/(h - 2d)$, де ρ_0 – питомий опір нелегованого матеріалу. Крім того, така електротехнічна комірка буде мати ще чотири опори легованих бокових поверхонь $R_{g||}$, що включені паралельно, і два опори $R_{g\perp}$, послідовних до R_0 (рис. 4.6, б) [187]:

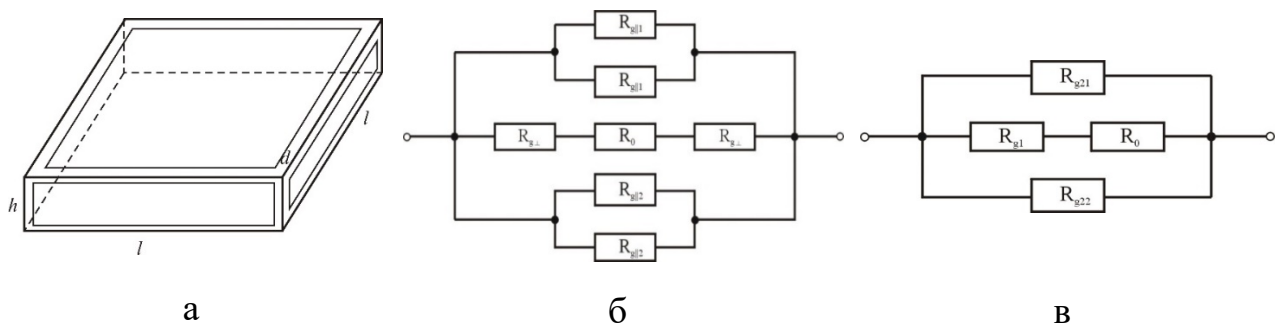


Рис. 4.6. Модель кристалу CdTe з легованою поверхнею (а) та її еквівалентна електротехнічна схема (б, в) [146, 187].

$$R_{g21} = \frac{1}{2} R_{g||1} = \frac{\rho_g}{2d} \quad (4.13)$$

$$R_{g22} = \frac{1}{2} R_{g||2} = \rho_g \frac{l}{2d(h - 2d)} \quad (4.14)$$

$$R_{g1} = 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{2d}{(l - 2d)(h - 2d)} \quad (4.15)$$

Тут ρ_g – питомий опір легованої області.

Враховуючи еквівалентну схему (рис. 4.6, в), загальний опір R_e буде визначатися співвідношенням:

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_0 + R_{g1}} + \frac{1}{R_{g21}} + \frac{1}{R_{g22}}, \quad (4.16)$$

$$R = \frac{(R_0 + R_{g1})R_{g21}R_{g22}}{R_{g21}R_{g22} + (R_0 + R_{g1})R_{g22} + (R_0 + R_{g1})R_{g21}}. \quad (4.17)$$

Знаючи опір R електротехнічної комірки плівки, можна визначити її еквівалентний питомий опір:

$$\rho = Rh. \quad (4.18)$$

Беручи до уваги обґрунтоване твердження про те, що питомий опір всередині зразка (ρ_0) при легуванні поверхні не змінюється, а питомий опір поверхневого шару (ρ_g) залежить від концентрації легуючого розчину, та знаючи, що ефективна товщина, на яку проникає легуюча домішка, залежить від температури легування та часу витримки в легуючому розчині, а також маючи експериментальні дані для різних часів легування, можна визначити питомий опір і товщину легованого шару (рис. 4.7-4.9, таблиця 4.4) [176, 190].

Таблиця 4.4. Параметри, розраховані з електротехнічної моделі для тонких легованих шарів CdTe [190]

R_0 , Ом	$3,45 \cdot 10^6$
h , см	0,2
l , см	0,5
ρ_0 , Ом·см	$6,90 \cdot 10^5$
ρ_g (Ca(NO ₃) ₂ 25 %), Ом·см	2400
ρ_g (Ca(NO ₃) ₂ 50 %), Ом·см	900
ρ_g (Ca(NO ₃) ₂ 75 %), Ом·см	600
ρ_g , (LiNO ₃ 25 %), Ом·см	250

Апроксимуючи дані (рис. 4.7., рис. 4.8.) електротехнічною моделлю [146], описаною в [202], визначено параметри і товщину приповерхневого шару для різних часів легування і концентрацій легуючої домішки Ca та Li [203].

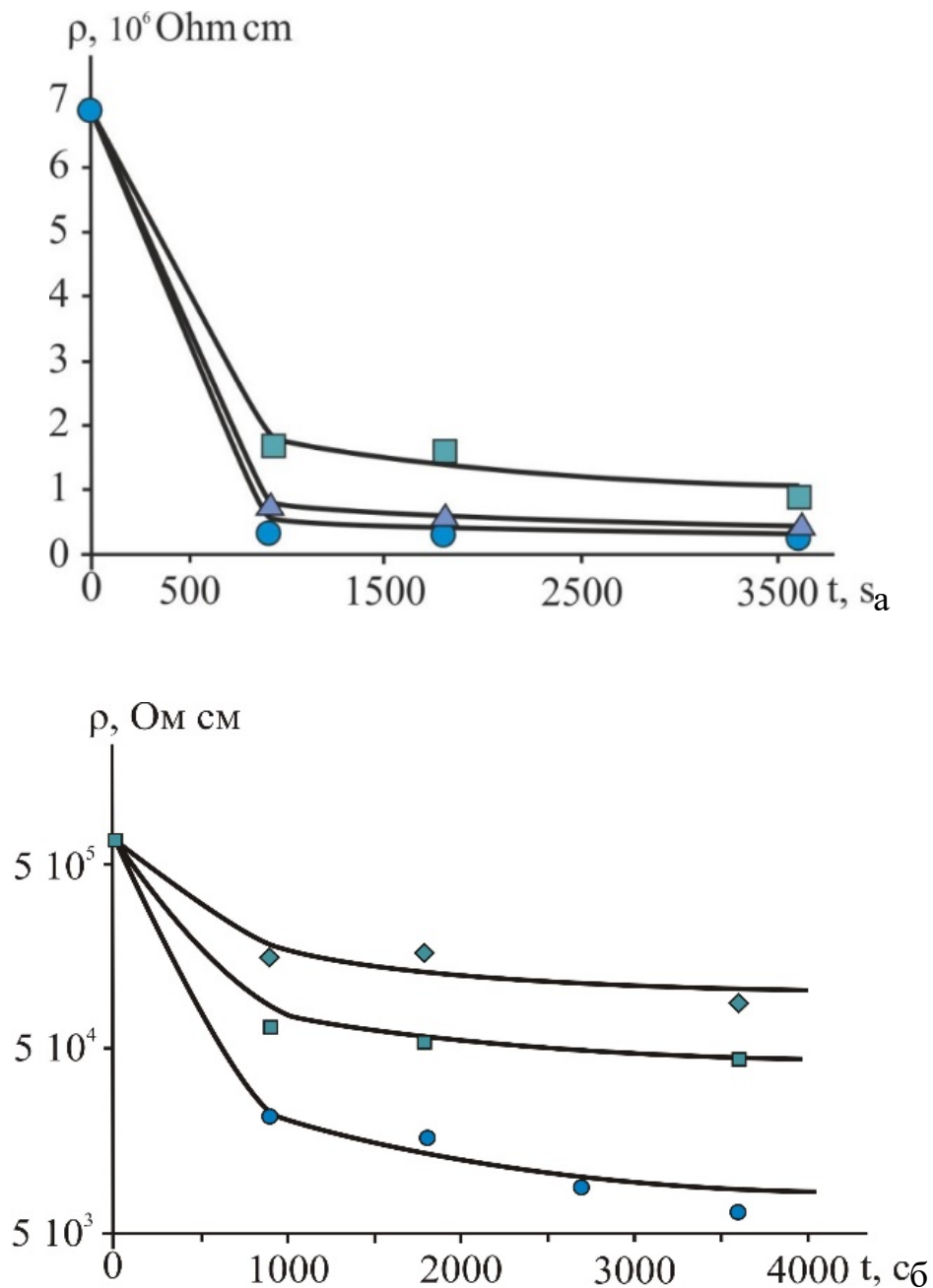


Рис. 4.7. а - залежність питомого опору від часу легування (концентрації розчину ■ – 25 %, ▲ – 50 %, ● – 75 %) для $\text{Ca(NO}_3)_2$; б - залежність питомого опору від часу легування (концентрації розчину ♦ – 25 % $\text{Ca(NO}_3)_2$, ■ – 50 % $\text{Ca(NO}_3)_2$, ● – 25 % LiNO_3). Точки – експеримент, суцільна лінія – розрахунок за електротехнічною моделлю.

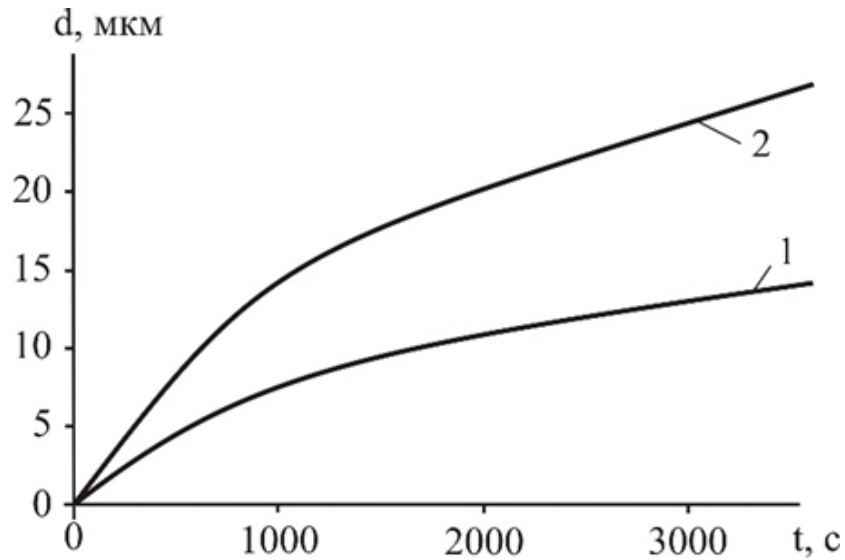


Рис. 4.8. Залежність товщини проникнення легуючої домішки від часу легування (1 –Ca, 2 – Li).

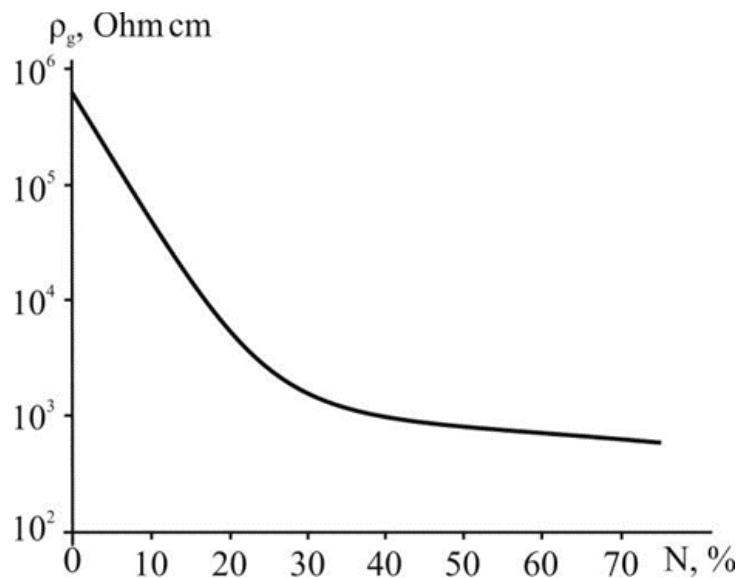


Рис. 4.9. Залежність питомого опору легованого шару CdTe:Ca.

Якщо ж концентрація атомів у деякому приповерхневому шарі є сталою величиною N_0 , тобто на місце атомів, що продифундували вглиб зразка, підходять нові (необмежене джерело), то розподіл домішки за глибиною визначається згідно рівняння:

$$N(x, t) = N_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (4.18)$$

Тут D – коефіцієнт дифузії йонів Ca або Li, x – координата, t – час.

Концентрація легуючого йону визначається як

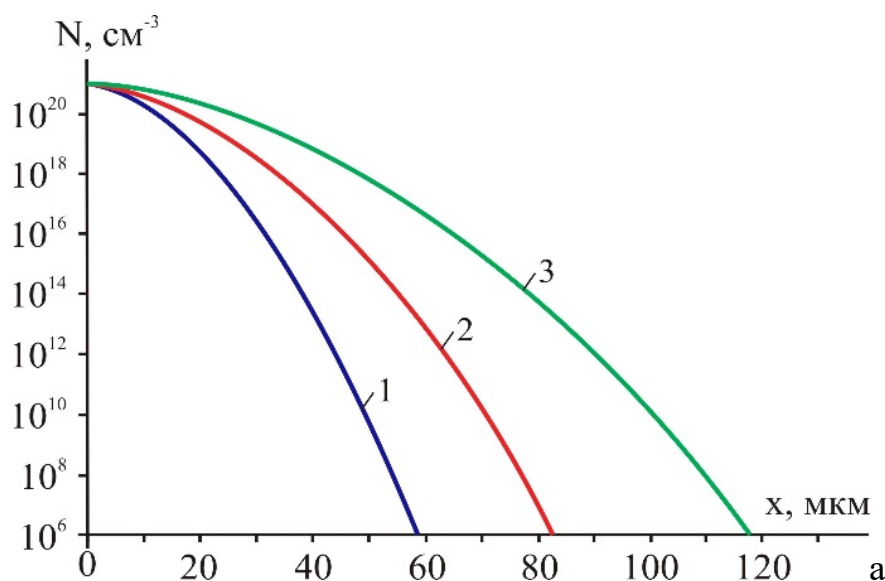
$$N_0 = \frac{m}{M} V^{-1} N_A, \quad (4.19)$$

де m – маса речовини, M – молярна маса, V – об'єм.

Згідно отриманих даних, можна побудувати профіль розподілу концентрації за товщиною для різних часів легування (таблиця 4.5, рис. 4.10) [190].

Таблиця 4.5. Параметри легуючих домішок [190].

Легуючий розчин	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	LiNO_3
Концентрація розчину, %	25	50	25
$N_0, \text{см}^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{20}$	$1,8 \cdot 10^{21}$	$2,2 \cdot 10^{21}$
$D, \text{см}^2/\text{с}$	$3,00 \cdot 10^{-12}$		$1,05 \cdot 10^{-11}$



б

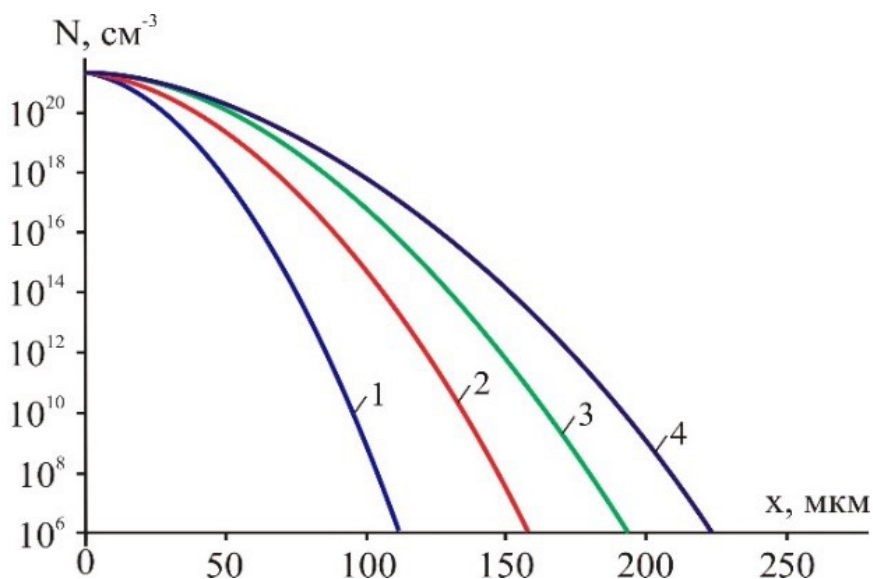


Рис. 4.10. Профіль розподілу концентрації Ca (а) та Li (б) за товщиною для різних часів легування: 1 – 15 хв, 2 – 30 хв, 3 – 45 хв, 4 – 60 хв.

Розрахований коефіцієнт дифузії для йонів Li виявився більш ніж у тричі вищий, ніж для йонів Ca, так як йонний радіус Li значно менший (76 пм проти 99 пм для Ca). Розрахована питома електропровідність поверхневого шару *n*-типу при однакових концентраціях легуючої домішки і часах витримки виявляється вищою більш ніж на порядок. Це й дозволило зменшити загальний опір в 10-20 разів при переході від легування Ca до легування Li [190].

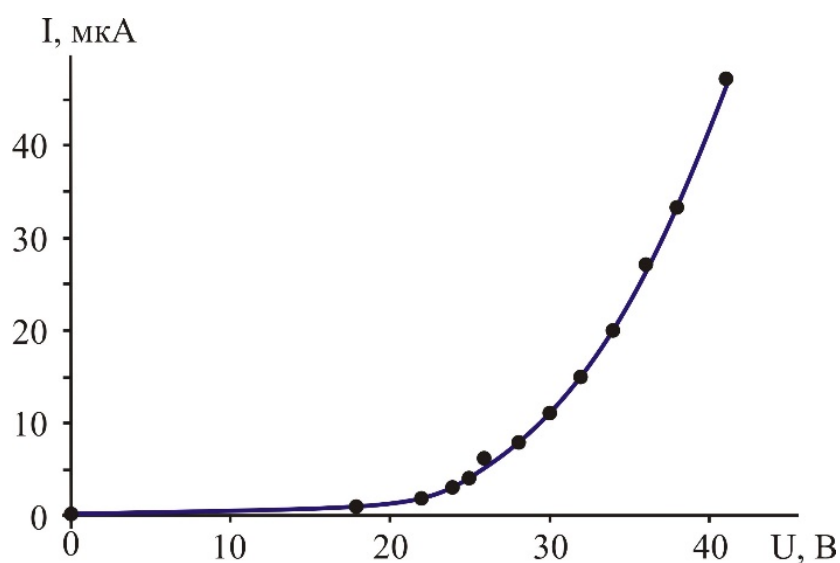


Рис. 4.11. ВАХ *p-n* переходу між легованою йонами Li поверхнею і нелегованим внутрішнім об'ємом зразка. Концентрація легуючого розчину – 25 %, час легування – 60 хв.

Дослідження ВАХ показало наявність чіткого *p-n* переходу між легованою поверхнею і нелегованим внутрішнім об'ємом зразка (рис. 4.11) [172, 190].

Література до розділу

30, 98, 99, 122, 146, 172, 176, 182 – 203.

Розділ 5.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

Досліджено вплив товщини плівки на параметри мікроструктури та оптичні сталі тонких плівок CdTe. Проаналізовано оптичні властивості підкладок халькогенідів кадмію (CdTe, CdSe і CdS) з поверхневою наноструктурою. Розглянуто оптичні властивості CdTe, легованого Ca, Li, O₂.

Проведено дослідження поверхнево-бар'єрних діодів (ПБД) на основі підкладок CdTe, CdTe:Li та CdTe:O. Визначено основні параметри та фотоелектричні властивості таких ПБД, які вказують на перспективність їхнього використання в сонячній енергетиці.

5.1. Вплив товщини плівки на параметри мікроструктури та оптичні сталі тонких плівок CdTe

На рис. 5.1. наведені XRD плівок CdTe різної товщини на скляних підкладках. X-структурний аналіз показав, що плівки є полікристалічними із структурою цинкової обманки з піками при $2\theta = 23.80^\circ$, 39.40° і 46.50° , що відповідають C (111), C (220) і C (311) орієнтації відповідно. Можна бачити, що товщина плівки впливає на XRD тонких плівок CdTe, тобто інтенсивність піку збільшується зі збільшенням товщини плівки [204].

Кожен профіль XRD лінії X-променів, отриманий на дифрактометрі, розширюється за рахунок інструментальних і фізичних факторів (розмір кристалітів і деформації ґратки) [205]. Таким чином, першим обов'язковим етапом при підготовці до розрахунку розмірів кристалітів і ґратчастого рентгенівського сканування є визначення «чистого» профілю дифракційної лінії для даного відображення, ширина якого залежить виключно від фізичних факторів [205]. Цей «чистий» профіль лінії витягується шляхом видалення (деконволюції) фактора інструментального розширення із експериментального профілю лінії. Тільки тоді «чистий» профіль лінії можна використовувати для розрахунку розміру кристалітів і деформації ґратки [206].

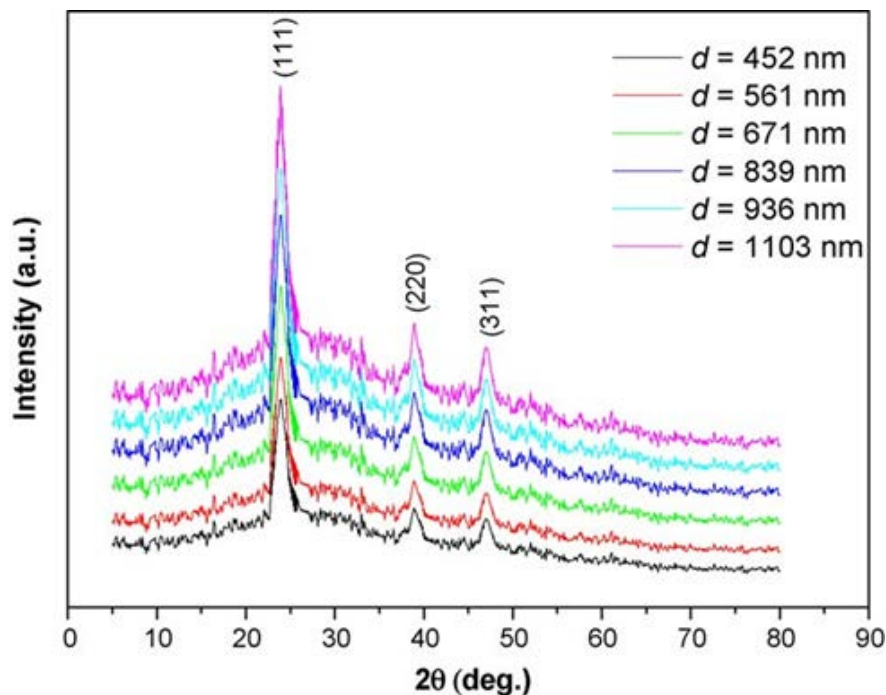


Рис. 5.1. X-променеві дифрактограми плівок CdTe різної товщини на скляних підкладках.

Спектральна залежність оптичного пропускання (T'_ω) і відбивання (R'_ω) досліджуваного зразка може бути отримана за допомогою двопроменевого спектрофотометра. Зміну абсолютного значення $T(\lambda)$ і $R(\lambda)$ в залежності від довжини хвилі показано на рис. 5.2.

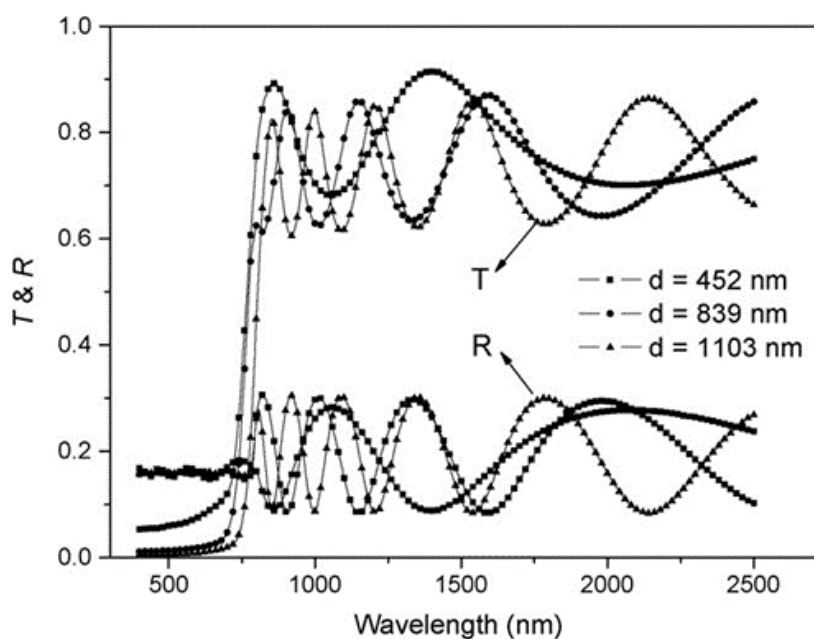


Рис. 5.2. Спектр пропускання і відбивання для тонких плівок CdTe різної товщини.

Коефіцієнт поглинання α можна отримати із експериментально виміряних значень R і T в області сильного поглинання згідно виразу [207]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2 + [(1-R)^4 + 4R^2T^2]^{1/2}}{2T} \right]. \quad (5.1)$$

де d - товщина взірця.

На рис. 5.3. показана залежність коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ від енергії фотона як функції товщини плівки для тонких плівок CdTe. Відомо, що чисті напівпровідникові сполуки мають гострий край поглинання (що відповідає забороненій енергетичній зоні) [208].

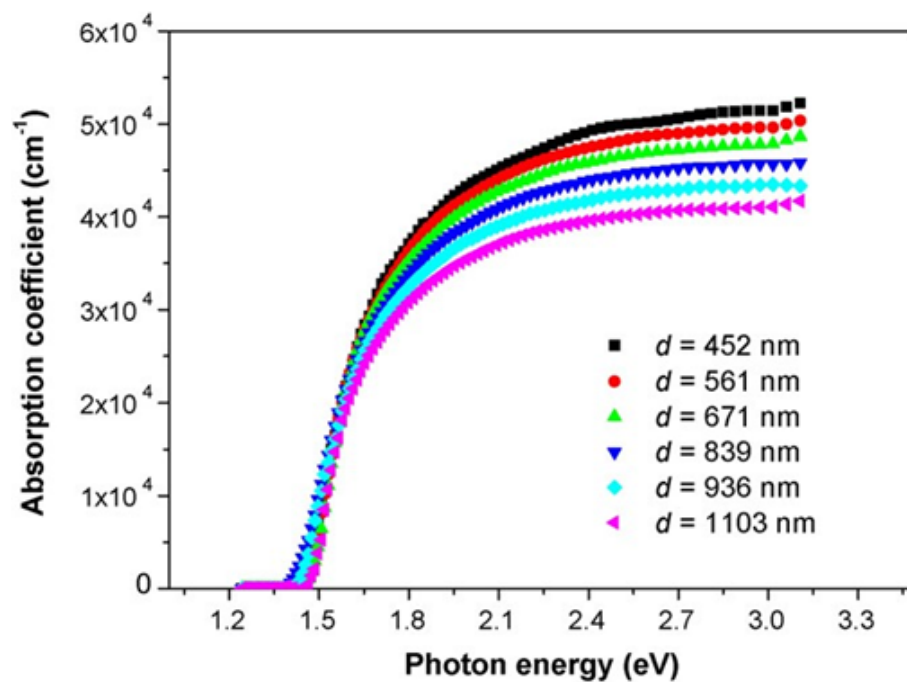


Рис. 5.3. Зміна коефіцієнта поглинання α від $h\nu$ для плівок CdTe різної товщини.

Для більш вищих значень ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) коефіцієнта поглинання α (де поглинання пов'язано з міжзонними переходами), можна визначити заборонену зону. На рис. 5.4 представлена типово найкраща відповідність $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотонів ($h\nu$) для різної товщини тонких плівок CdTe. Значення прямої оптичної ШЗЗ E_g^{opt} були прийняті як перетин $(\alpha h\nu)^2$ від $(h\nu)$ при $(\alpha h)^2 = 0$ для дозволеного прямого переходу.

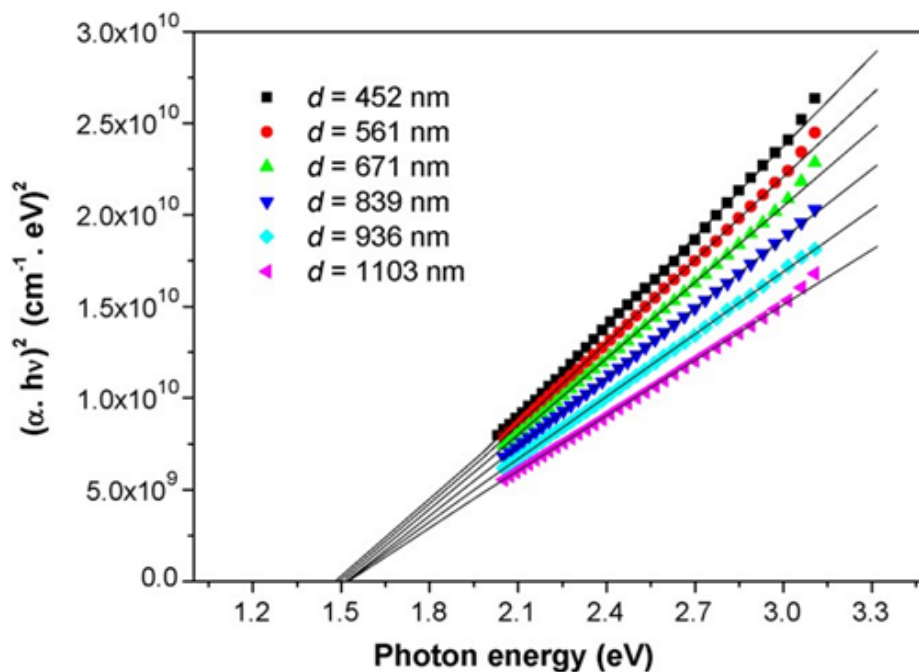


Рис. 5.4. Зміна $(\alpha hv)^2$ від (hv) для плівок CdTe різної товщини.

Пряма оптична ШЗЗ, отримана для кожної плівки, наведена в таблиці 5.1 і показана на рис. 5.5. Оптична ШЗЗ збільшується зі збільшенням товщини плівки, оскільки збільшується кристалічність плівки також через збільшення розміру кристалітів. Розраховані значення E_g^{opt} полікристалічних тонких плівок CdTe добре узгоджуються з відомим значенням 1,514 eV при кімнатній температурі для монокристала CdTe [209].

Таблиця 5.1. Порівняльний вигляд товщини, розміру кристалітів, мікродеформації і забороненої зони тонких плівок CdTe різної товщини [206]

Товщина (нм) ($d \pm 2\%$)	$\beta(2\theta_0)$			Розмір кристаліту (D_v) (нм)	Мікро- деформація (ϵ)	E_g^{opt} (eV)
	(111)	(220)	(311)			
452	0.26	0.335	0.368	54	0.00194	1.481
561	0.245	0.316	0.353	60	0.00194	1.492
671	0.23	0.301	0.332	64	0.00188	1.510
839	0.218	0.283	0.313	67	0.00172	1.523
936	0.207	0.268	0.294	68	0.00155	1.529
1103	0.202	0.259	0.283	68	0.00146	1.533

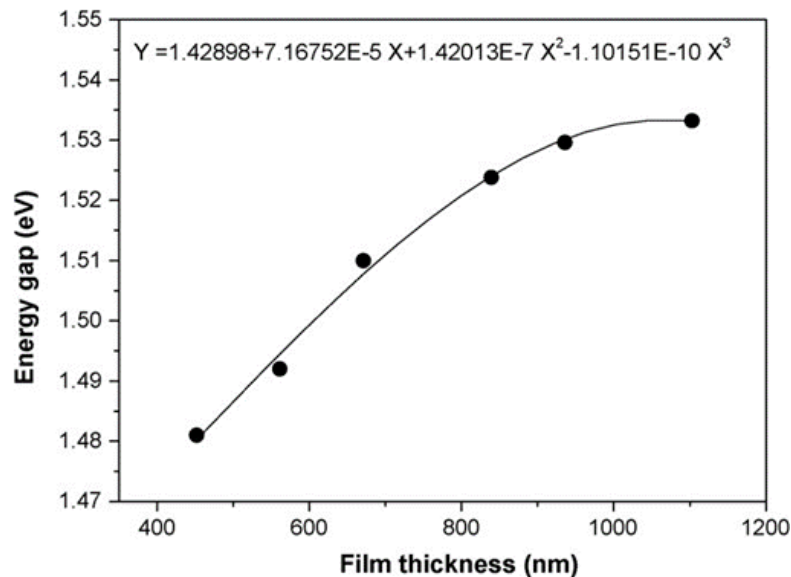


Рис. 5.5. Вплив товщини плівки на ширину забороненої зони тонких плівок CdTe.

5.2. Особливості оптичних властивостей підкладок халькогенідів кадмію з поверхневою наноструктурою

Практичне використання напівпровідників з поверхневою наноструктурою (ПНС) є одним з важливих і перспективних напрямків твердотільної електроніки. Такі структури знаходять застосування в мікро-, опто-, акустoeлектроніці і відіграють важливу роль у високодисперсних системах. Це зумовлено тим, що ПНС істотно змінюють властивості як базового матеріалу, так і приладів на його основі. Тому при їх виготовленні проводиться ретельне відпрацювання методики і режимів отримання ПНС. Важливим при цьому є вибір методу контролю властивостей отриманих модифікованих матеріалів. Це обумовлено тим, що експериментальні дослідження дозволяють визначити вплив методів отримання, хімічного складу і властивостей матеріалу підкладок на розподіл і розміри складових ПНС. Зауважимо, що зазначені фактори складним чином впливають на морфологію наноповерхні, а тому їх складно передбачити і врахувати теоретично. З існуючих методів контролю особлива увага приділяється оптичним дослідженням. З одного боку, вони не впливають на властивості досліджуваного матеріалу (є неруйнівними) і

дозволяють проводити багаторазові вимірювання як для підтвердження встановлених властивостей, так і для виявлення нових невідомих особливостей наноструктури. З іншого боку, саме оптичні властивості наноструктур є предметом самостійних досліджень особливо при виготовленні приладів оптоелектроніки, лазерної техніки, інформаційних технологій. Тому актуальним є отримання ПНС на підкладках халькогенідів кадмію з інтенсивною люмінесценцією в крайовій області [210].

Тонкі плівки халькогенів II-VI, IV-VI і II-IV-VI вже з'явилися в якості потенційних матеріалів високої ефективності та низької собівартості. Високі коефіцієнти поглинання і заборонені зони, які майже збігаються, є головними причинами їх популярності. Халькогеніди кадмію CdX (X = S, Se, Te) займають важливе місце серед нанорозмірних напівпровідників різної хімічної природи через популярність як в експериментальних дослідженнях, так і в прикладних застосуваннях [211]. Синтез бінарних халькогенідів металів напівпровідників групи II-VI в формі наночастинок є швидко зростаючою областю досліджень через їх важливі нелінійні оптичні властивості, люмінесцентні властивості, квантово-розмірний ефект і т. д. [212]. Вони довели свою здатність в якості ефективних поглиначів при їх застосуванні в тонкоплівкових фотоелектричних і оптоелектронних пристроях [213].

Графіки залежності L_{og} від оберненої абсолютної температури (рис. 5.6.) для цих тонких плівок були проаналізовані для визначення режимів механізму провідності та енергій активації електронів як у області високих, так і низьких температур. Було видно, що провідність збільшилася зі збільшенням температури. Енергії активації електронів в області високих та низьких температур були обчислені і наведені в таблиці 5.2. [214].

Зміна електричної провідності в залежності від температури показала дві різні області провідності, що відповідають двом різним механізмам провідності і енергій активації. Тому аналіз цих механізмів провідності в двох різних областях має велике значення.

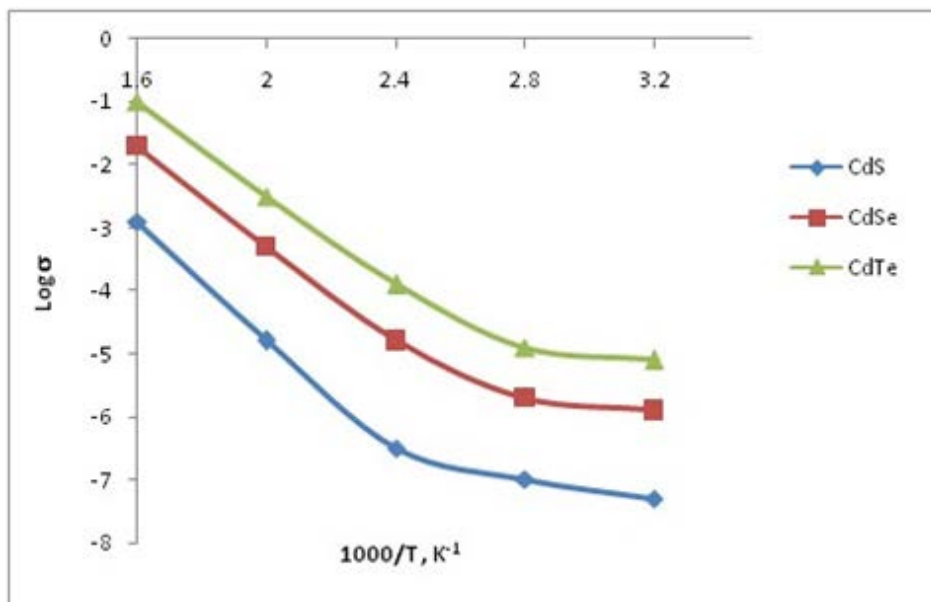


Рис. 5.6. Зміна електропровідності в залежності від робочої температури.

Таблиця 5.2. Електротранспортні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію

Халькогеніди кадмію	Енергія активації електронів (E_{ac}), eV		Донорні рівні (E_d), eV	Міжкристалічний бар'єрний потенціал (Φ_B), eV
	важкі	легкі		
CdS	0.76	0.45	0.59	0.79
CdSe	0.67	0.28	0.46	0.63
CdTe	0.48	0.12	0.31	0.48

На рис. 5.7 показаний такий аналіз, в якому високотемпературна область характеризується механізмом провідності з обмеженим міжзеренним розсіюванням, а на рис. 5.8. показаний механізм стрибкоподібної провідності, який є характеристикою провідності в низькотемпературній області [215].

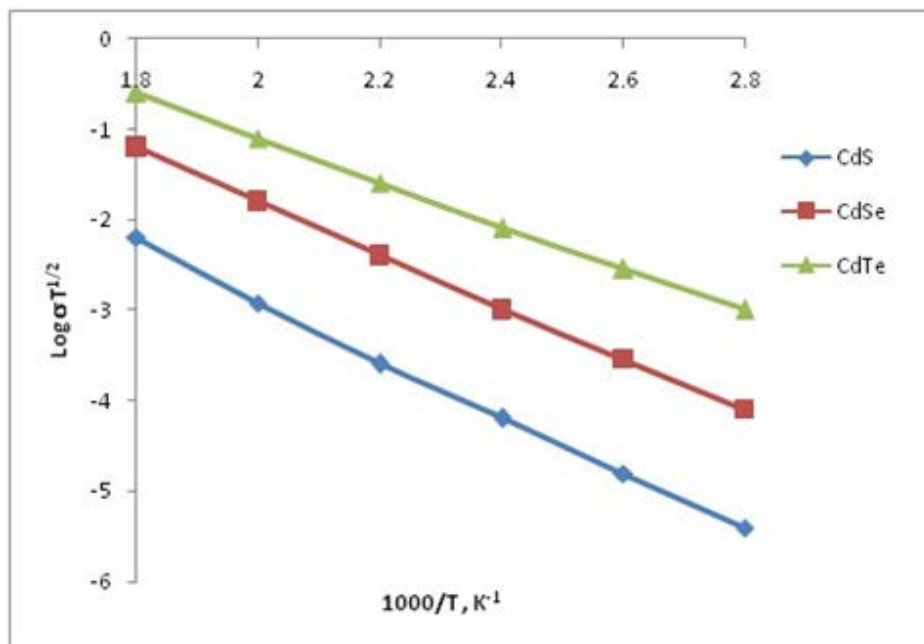


Рис. 5.7. Графіки $\log(\sigma T^{1/2})$ від $1/T$.

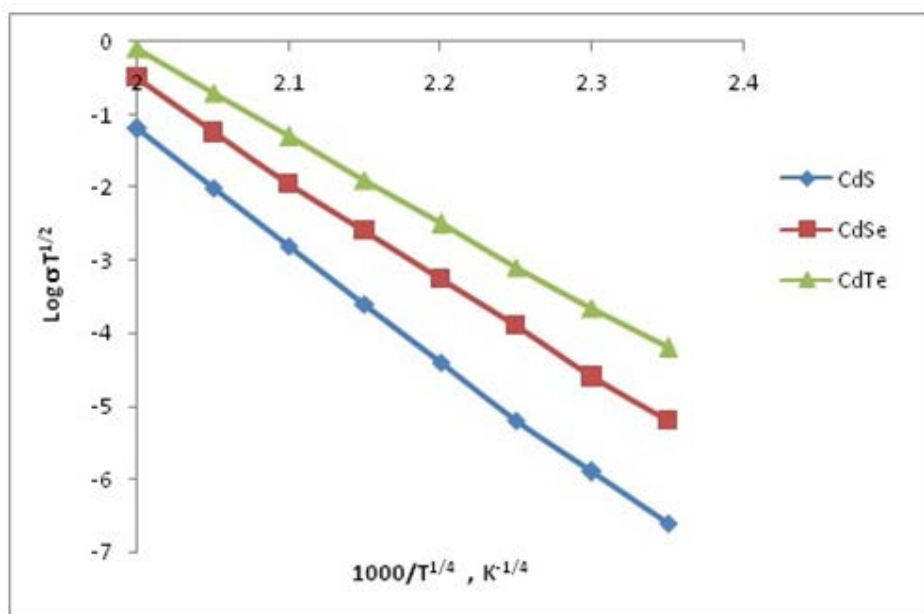


Рис. 5.8. Графіки $(\sigma T^{1/2})$ від $T^{-1/4}$.

Характер термо-ерс цих халькогенідів досліджений шляхом встановлення градієнта температури та вимірювання результуючих напруг на кінцях цих тонкоплівкових зразків. Тепловиділена напруга вимірювалася в температурному інтервалі 300-500 К, як показано на рис. 5.9.

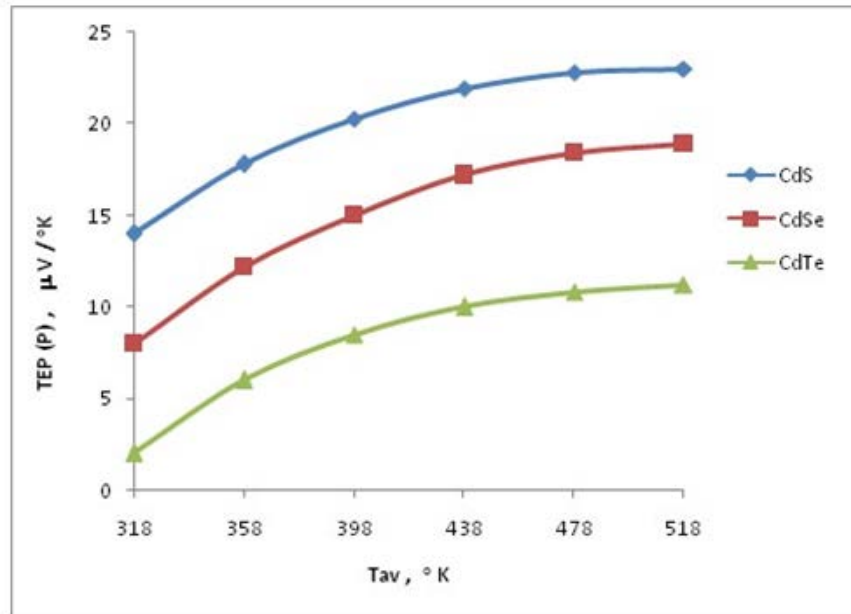


Рис. 5.9. Температурна залежність термоелектричної потужності.

Було виявлено, що генерована термоелектрична напруга є негативною для всіх цих халькогенідів, що вказує на провідність *n*-типу. Крім того, було відзначено, що зміна термо-ерс була приблизно лінійною при низьких температурах, але демонструвала нелінійну поведінку при вищих температурах, підлягаючи степеневій залежності температури. Це говорить про те, що ці матеріали мають невідроджений тип, а для таких напівпровідників термоелектрична потужність слабка [214].

Значення провідності постійного струму, густини носіїв і рухливості для цих халькогенідів наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3. Електропровідні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію

Халькогеніди кадмію	При температурі навколишнього середовища (кімнатна температура)		
	Електро- провідність, σ , $10^{-5} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	Концентрація носіїв заряду, n , 10^{19} см^{-3}	Рухливість носіїв, μ , $10^{-5}, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
CdS	3.90	2.32	1.05
CdSe	7.36	3.82	1.20
CdTe	9.87	4.03	1.53

Можна побачити, що густина і рухливість носіїв є функціями температури. Зміна рухливості носіїв є значною у порівнянні з густиною носіїв, що наводить на думку про те, що механізм розсіювання визначається потенціалом міжкристалічного бар'єру. Тому міжкристалічні бар'єрні потенціали (ϕ_B) були обчислені і наведені в таблиці 5.2 [214].

Х-променеві дифрактограми цих тонких плівок були отримані в діапазоні кутів сканування (2θ) від 20° до 80° і показані на рис. 5.10.

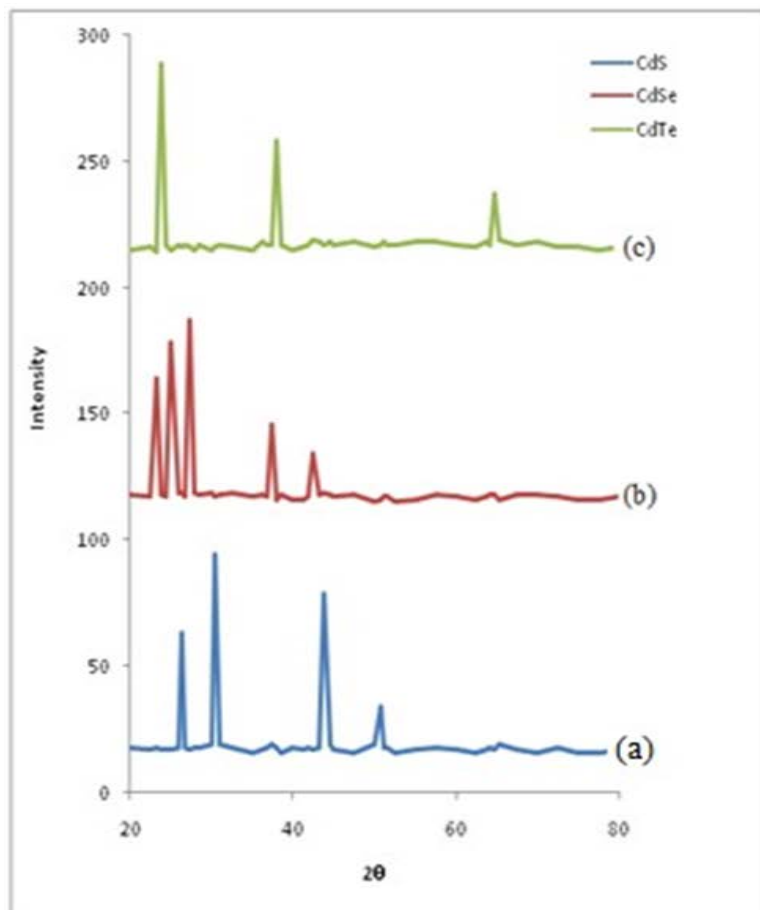


Рис. 5.10. Х-променеві дифрактограми халькогенідів кадмію: (а) CdS, (б) CdSe і (в) CdTe.

Було виявлено, що ці плівки мають полікристалічну природу. Крім того, селенід кадмію (CdSe) і телурид кадмію (CdTe), обидві тонкі плівки, мають структури вюрциту. Параметри ґратки, 'а' і 'с' для CdSe і CdTe були розраховані і наведені в таблиці 5.4. Спостережувані помітні піки для CdTe були (002), (110) і (211), відповідні (2θ) значенням $23,8^\circ$, $37,9^\circ$ і $64,7^\circ$. Спостережувані помітні піки, їх інтенсивності та параметри ґратки для всіх тонких плівок, які були

знайдені, добре узгоджуються до їх значень в базі даних JCPD. Середні розміри кристалітів (D) для всіх тонких плівок визначалися співвідношенням Шерера,

$$D = k\lambda / B \cos\theta, \quad (5.2)$$

де $k = 0,94$ - стала, пов'язана з формою кристалітів, λ - довжина хвилі падаючого випромінювання, B - повна ширина на напіввисоті, а θ - кут дифракції. Середні розміри кристалітів і параметри ґратки наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4. Структурні та морфологічні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію

Халькогеніди кадмію	Розмір кристаліту (D), нм		Кристалічна структура	Параметри ґратки, нм	
	XRD	SEM		a	c
CdS	25,8	27,3	Кубічна	0,582	...
CdSe	18,9	20,6	Вюрцит	0,428	0,698
CdTe	13,7	15,3	Вюрцит	0,454	0,745

Ці тонкоплівкові структури халькогенідів кадмію були додатково проаналізовані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM). Спостерігалася полікристалічна природа з майже гладкою поверхнею і чітко визначеними кристалітами в приблизно сферичній формі. Мікрофотографії SEM (рис. 5.11.) показали ці морфології з одним типом невеликих сферичних кристалітів [216].

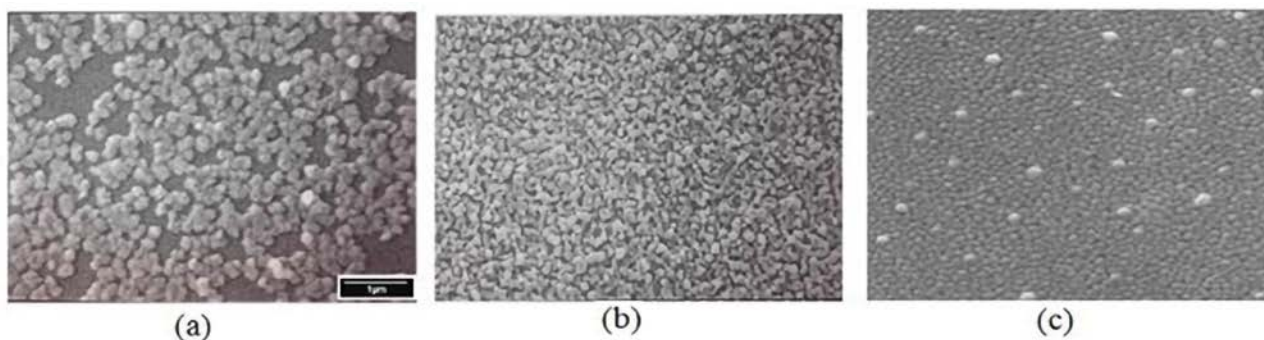


Рис. 5.11. SEM мікрографії халькогенідів кадмію: (a) CdS, (b) CdSe та (c) CdTe

Середні розміри кристалітів були потім розраховані для цих тонких плівок і наведені в таблиці 5.4. Виявлено, що середні розміри кристалітів, розраховані за співвідношенням Шерера, і розміри, розраховані по їх дослідженням СЕМ, мали подібну тенденцію [214].

ПНС створювалися шляхом відпалу на повітрі монокристалічних підкладок халькогенідів кадмію. Використовувалися пластинки CdTe, CdSe і CdS з електронною провідністю, розміром $4 \times 4 \times 0,5$ мм³, вирізані з об'ємних кристалів. Вони були вирощені методом Бріджмена. Пластинки послідовно піддавалися операціям механічної поліровки, хімічній обробці в відповідному травнику і відмиванні в дистильованій воді. В результаті такої обробки поверхня підкладок візуально сприймалася дзеркальною. В подальшому проводився відпал на повітрі в діапазоні температур 550-650°C протягом 20 хвилин [210].

Обраний метод відпалу на повітрі підкладок CdTe, CdSe і CdS дозволяє отримувати на їх поверхні характерну для наноструктур зернистість. Їх дослідження за допомогою атомно-силового мікроскопа типу Nanoscope-III виявило дрібні пірамідальні елементи з латеральними розмірами 10-50 нм, які можуть об'єднуватися в більші з розмірами 100-300 нм [210].

Така зміна характеру поверхні CdTe, CdSe і CdS (мікрозернистість) обумовлює істотну зміну властивостей матеріалу. У разі досліджень оптичного пропускання спостерігається зміна його величини в крайовій області, рис. 5.12. Так, для вихідних підкладок до термічного відпалу на повітрі спостерігається інтенсивне поглинання в області енергій фотонів, яка охоплює діапазон квантів, близьких до відомих значень величини енергії ширини забороненої зони E_g [166]. У разі CdTe це становить 1,5 еВ, а для CdSe і CdS – 1,74 еВ і 2,43 еВ, відповідно. Утворення на поверхні наноструктури призводить до зміщення довгохвильового краю поглинання в область менших за E_g енергій фотонів, рис. 5.12. У випадку CdTe проведені раніше дослідження [116] показали, що відпал зумовлює зміщення положення максимуму дослідженого диференціального спектру пропускання до $T'_\omega \sim 1,3$ еВ. При цьому на диференціальних кривих ОВ R'_ω положення максимуму не змінюється. У випадку досліджених CdSe і CdS

спостерігаються аналогічні зміни спектрів. Наведені на рис. 5.12 криві їх ОП отримані на вихідних зразках (криві 1) та після їх термічного відпалу (криві 2). Таке зміщення T'_ω зумовлене оптичними процесами на модифікованій наноструктурній поверхні.

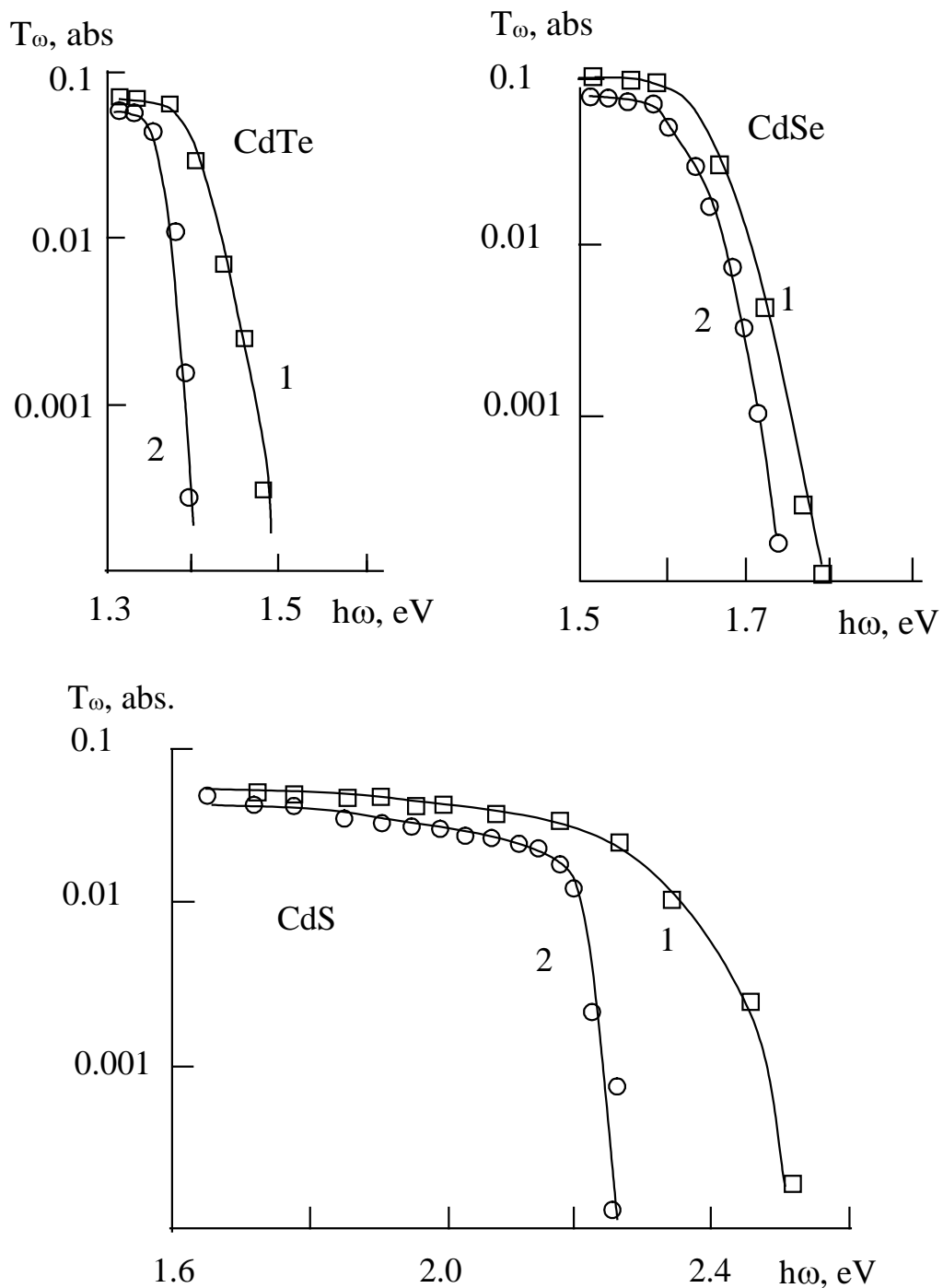


Рис. 5.12. Спектри оптичного пропускання T_ω CdTe, CdSe, CdS: криві 1 - вихідні зразки, криві 2 - зразки після термічного відпалу.

Згідно закону Бугера, інтенсивність випромінювання після проходження шару товщиною d послаблює в $\exp(-\alpha_\omega d)$ раз. У нашому випадку $d \approx 0,05$ см, а коефіцієнт поглинання змінюється $\alpha_\omega \approx 10 \cdot 10^4$ см⁻¹. Відповідно у крайовій області пропускання зменшується в $10^{0,22} \cdot 10^{220}$ раз, що й викликає спостережуване зміщення краю поглинання. Можна зауважити, що найбільш ефективно розсіювання буде відбуватися на субзернах з розміром $d \leq 0,1 \cdot 0,2 \lambda$, Довжину хвилі λ_0 , що відповідає краю фундаментального поглинання легко визначити за відомою формулою $\lambda_0 = 1,24 / E_g \approx 1,24 / 1,5 \approx 0,825$ мкм. Відповідно інтенсивність розсіяного світла I_d в першому наближенні підпорядковується закону Релея $I_d \sim \lambda^4$, тобто збільшується зі зменшенням довжини хвилі. При цьому зменшення λ супроводжується збільшенням α_ω . В цілому спостерігається зсув краю пропускання. Зауважимо, що при дослідженнях інших напівпровідників з ПНС також спостерігаються аналогічні процеси. Таке зміщення ОП T_ω зумовлено модифікованою наноструктурованою поверхнею. Розсіювання на її неоднорідностях викликає розсіювання оптичного випромінювання при дослідженні пропускання T_ω [116, 210, 217].

Важливим для практичного використання результатом температурного відпалу халькогенідів кадмію з ПНС є поява інтенсивної ФЛ, рис. 5.13. Слід зауважити, що в разі CdTe вона не спостерігалася до формування наноструктури. Для вихідних CdS і CdSe ФЛ спостерігається, однак вона охоплює спектральний діапазон, в якому енергія фотонів менша, ніж в крайовій області, тобто $\hbar\omega \leq E_g$. Однак утворення наноструктурованої поверхні зумовлює виникнення випромінювання у всіх халькогенідах кадмію при $\hbar\omega \geq E_g$. Воно характеризується наявністю двох смуг, рис. 5.13. Більш вузька складова, позначена символом А, характеризується максимумом в області $\hbar\omega$ близьких до E_g . Форма цієї смуги добре апроксимується відомим аналітичним виразом, який описує міжзонну радіаційну рекомбінацію [218]:

$$N_\omega \approx (\hbar\omega)^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{kT}\right) \quad (5.3)$$

де k – стала Больцмана, T – температура, N_ω – кількість фотонів в одиничному інтервалі енергій.

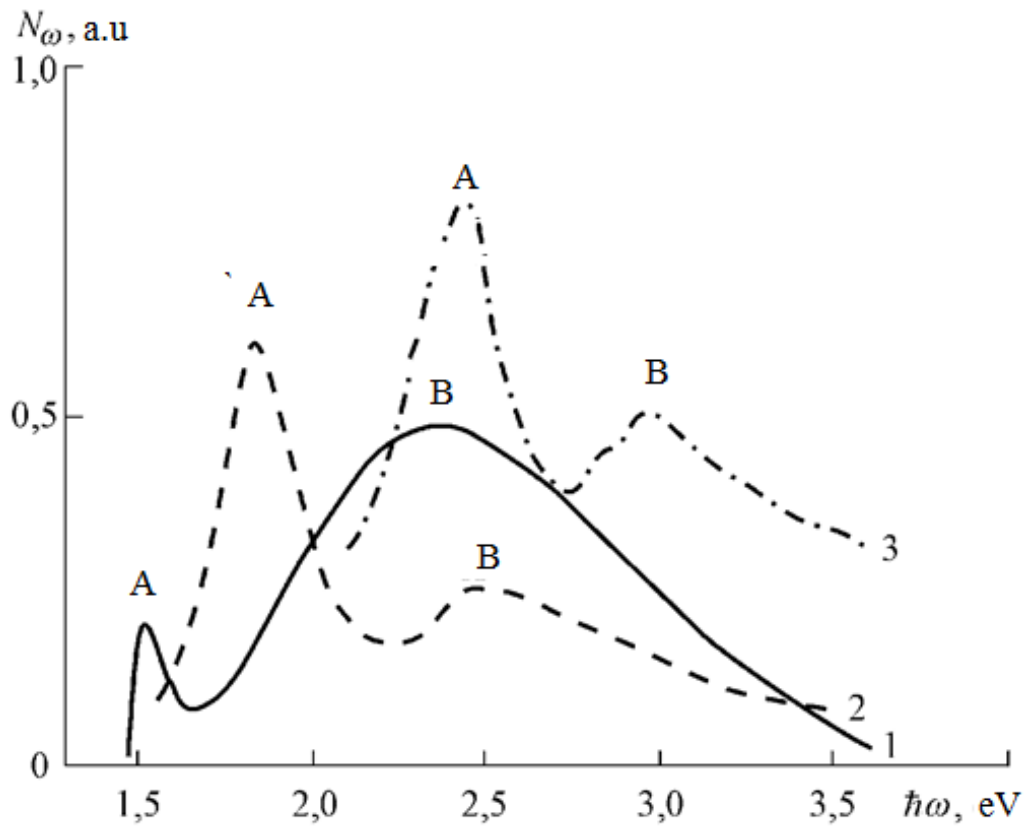


Рис. 5.13. Нормовані в максимумі спектри ФЛ кристалів з модифікованою поверхнею: 1 – CdTe, 2 – CdSe, 3 – CdS.

Наявність високоенергетичної смуги В може бути пояснено розмірним квантуванням енергії носіїв заряду внаслідок утворення наноструктури. Зміна енергії переходу внаслідок розмірного квантування може бути представлена у вигляді [219]

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) \quad (5.4)$$

где m_n^* , m_p^* – ефективні маси електрона і дірки, d – розмір наноб'єкту.

Глибина потенціальної ями для таких об'єктів становить

$$\Delta E = \hbar \omega_m - E_g \quad (5.5)$$

Підставляючи відомі значення m_n^* , m_p^* та E_g для досліджуваних халькогенідів і значення $\hbar\omega_m$ з отриманих спектрів ФЛ у вирази (5.4) і (5.5) можна оцінити величину d . Його значення припадає на область латеральних розмірів пірамід 10-50 нм. Зміна їх розмірів з малих значень на вершині до значних біля основи зумовлює розмірне квантування енергії носіїв заряду на утворених наноструктурах [116]. Це зумовлює спостережувану на досліді розмитість максимуму смуги В і велику напівширину. Саме зменшення розмірів наноструктур обумовлює збільшення енергії фотонів [210].

Важливою особливістю зразків з ПНС є значна ефективність η їх крайового випромінювання. Ефект збільшення η зумовлюється зменшенням швидкості поверхневої рекомбінації. Це викликано утворенням наноструктури. Зауважимо, що саме більші нанопіраміди (100-300 нм) беруть участь в процесах розсіювання і багаторазового відбивання випромінювання, що призводить до зменшення абсолютної величини ОП. При цьому також зміщується його спектральний край в область більш низьких енергій в порівнянні з E_g базового матеріалу [204, 210].

5.3. Оптичні властивості CdTe, легованого Са

Оптичні властивості базового матеріалу CdTe визначались з досліджень оптичного пропускання T'_ω і відбивання R'_ω . Пропускання характеризується типовим спектральним розподілом в області енергій фотонів $\hbar\omega = 1-1,55$ еВ. Монотонний характер залежності вказує на відсутність неконтрольованих домішок, що можуть бути привнесені при вирощуванні. Разом з тим, у діапазоні $\hbar\omega \geq 1,55$ еВ спостерігається різкий спад інтенсивності пропускання, характер якого властивий довгохвильовому краю поглинання. Коефіцієнт поглинання добре апроксимується відомим аналітичним виразом для прямих оптичних переходів, а саме $\alpha = A^* (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, де A^* – відома постійна. Це підтверджується також лінійним характером залежності, побудованої в координатах $\alpha^2 \sim \hbar\omega$ за широко використовуваною методикою [220]. Апроксимація лінійної ділянки вказаної залежності до осі енергій для виміряного

поглинання на свіжосколотих пластинках CdTe товщиною ~ 40 мкм дозволяє визначити величину ширини забороненої зони $E_g = 1,5$ еВ при 300 К, рис. 5.14. Отримане значення добре корелює з літературними даними [166, 222].

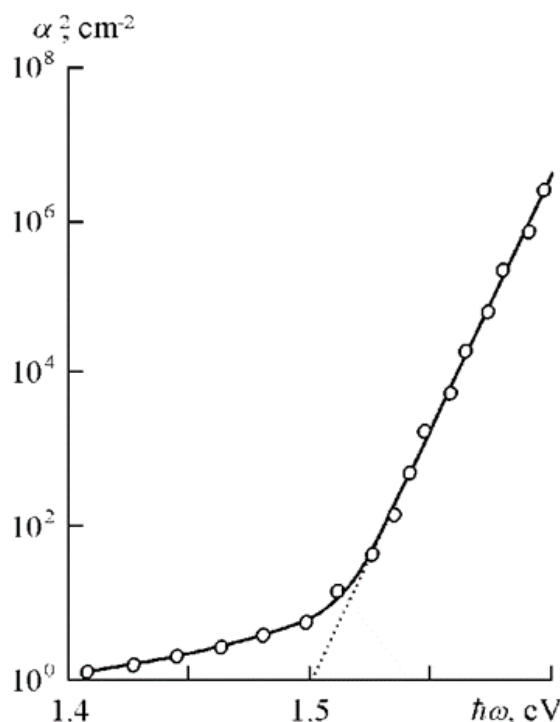


Рис. 5.14. Спектри поглинання вихідного телуриду кадмію. $T = 300$ К.

Легування підкладок CdTe ізовалентною домішкою Са не впливає на характер залежностей кривих ОП і величину визначеного базового параметра матеріалу – $E_g=1,5$ еВ. Це свідчить про утворення тонкого, легovanого Са поверхневого шару і відсутність впливу процесів легування на властивості об'єму базового матеріалу. За таких обставин проводилось дослідження λ -модульованого ОВ. Вивчались властивості базових підкладок і отриманих шарів CdTe:Са. Відповідні диференційні криві R'_ω наведені на рис. 5.15. Спостерігається для вихідного матеріалу головний максимум на $\hbar\omega = 1,5$ еВ, який пояснюється оптичними переходами носіїв заряду через заборонену зону. Також виявлена на кривих ОВ R'_ω друга особливість при $\hbar\omega = 2,4$ еВ. Різниця значень $2,4-1,5=0,9$ еВ добре корелює зі значеннями величини енергії оптичних переходів за участю валентної підзони, відщепленої внаслідок спин-орбітальної

взаємодії Δ_{so} [30, 166]. Таким чином, виявлена властивість зумовлена особливостями зонної структури CdTe. Вони вказують на прямозонність матеріалу і його достатньо високу структурну досконалість, що підтверджується відсутністю додаткових екстремумів на кривих R'_ω і T'_ω в області $\hbar\omega = 1-1,55$ eV [131, 187].

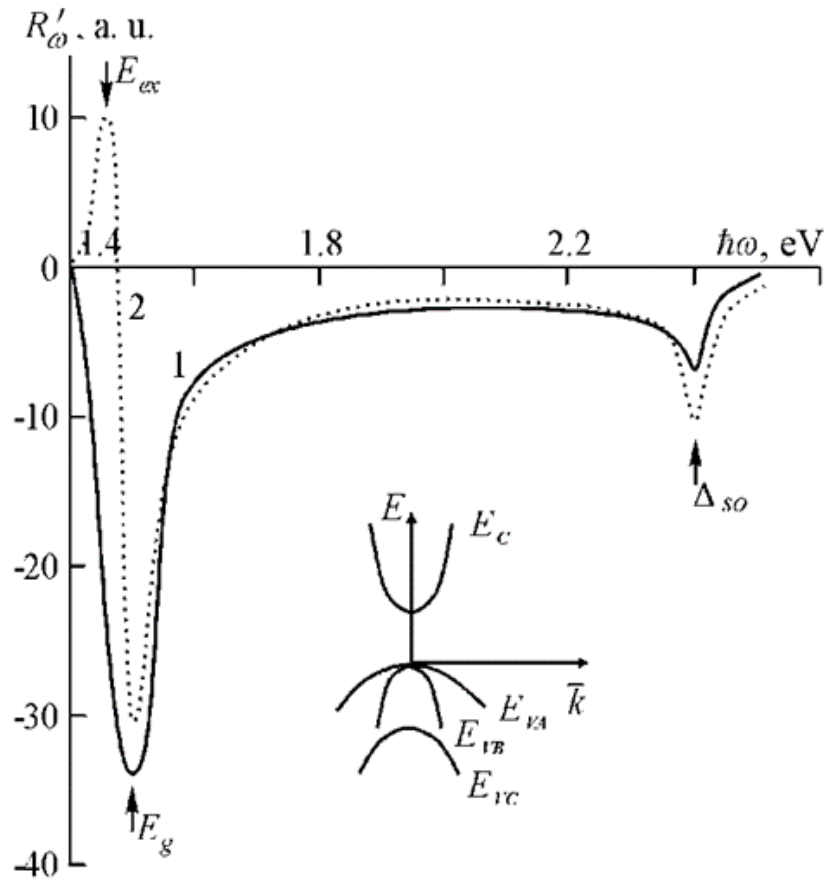


Рис. 5.15. Диференційні спектри оптичного відбивання вихідного (1) та легованого Са (2) CdTe. $T = 300$ К.

Разом з тим, легування Са підкладок CdTe обумовлює утворення тонкого шару, який характеризується зменшенням півширини максимуму кривої R'_ω при $E_g = 1,5$ eV і формуванням структурності, крива 2, рис. 5.15. При енергіях $E_g = 1,458$ eV спостерігається інтенсивний максимум. Його природа добре пояснюється за результатами досліджень люмінесцентних властивостей CdTe:Са. Зазначимо, що легування телуриду кадмію ізовалентною домішкою Са не впливає на положення головних особливостей диференційних кривих R'_ω . Це

вказує на те, що не утворюється внаслідок хімічної обробки інша речовина на поверхні базового матеріалу [222].

Легування CdTe ізовалентною домішкою Са обумовлює формування інтенсивної ФЛ. Оцінка її квантової ефективності η дає величину $\eta \sim 8-10\%$ при 300 К. Зазначимо, що на нелегованому матеріалі вона не спостерігалась навіть при $T = 77$ К. За літературними даними квантова ефективність ФЛ η при можливому легуванні іншими типами домішок дає максимальне значення 0,05-0,1% [131, 166].

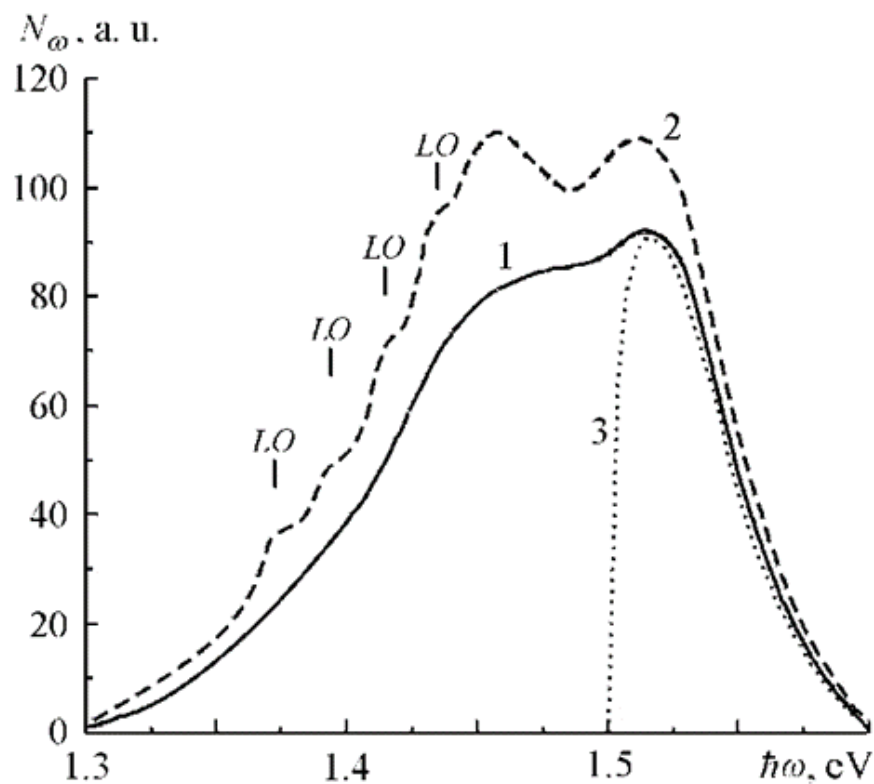


Рис. 5.16. Спектри ФЛ легуваних Са поверхневих шарів CdTe (1, 2): 1 – оброблена відповідним чином поверхня CdTe, легована Са; 2 – свіжосколота поверхня CdTe, легована Са; 3 – розрахований спектр міжзонних випромінювальних переходів. $T = 300$ К.

Ефективна люмінесценція CdTe:Са спостерігається у крайовій області при $\hbar\omega = 1,3-1,6$ еВ. Її спектральний розподіл характеризується наявністю двох складових, крива 1, рис. 5.16. Вони чітко проявляються у випадку легуваних Са

свіжосколотих пластинок, крива 2, рис. 5.16. Властивості смуг принципово відрізняються. Так, для домінуючої смуги з максимумом при $\hbar\omega = 1,458$ еВ характерним є зсув максимуму в область більших енергій при зменшенні рівня збудження L . По-друге, інтенсивність I залежить від L за законом $I \sim L^{1.5}$. По-третє, форма смуги характеризується асиметричністю з різким спадом інтенсивності I в області більших за максимум енергіях і повільним зменшенням при $\hbar\omega < \hbar\omega_m$. Зазначені властивості характерні для екситонних процесів. У даному випадку має місце анігіляція зв'язаних на ізовалентних домішках екситонів при їх непружному розсіянні на вільних носіях заряду [222]. До того ж, спостерігаються у низькоенергетичній області N_ω еквідистантні перегини, які узгоджуються з енергією LO (поздовжнього оптичного)-фонона для CdTe, а саме $\hbar\omega = 21$ меВ [166]. Зазначені вище властивості екситонної смуги відображено на рис. 5.17, криві 1 і 2 [222].

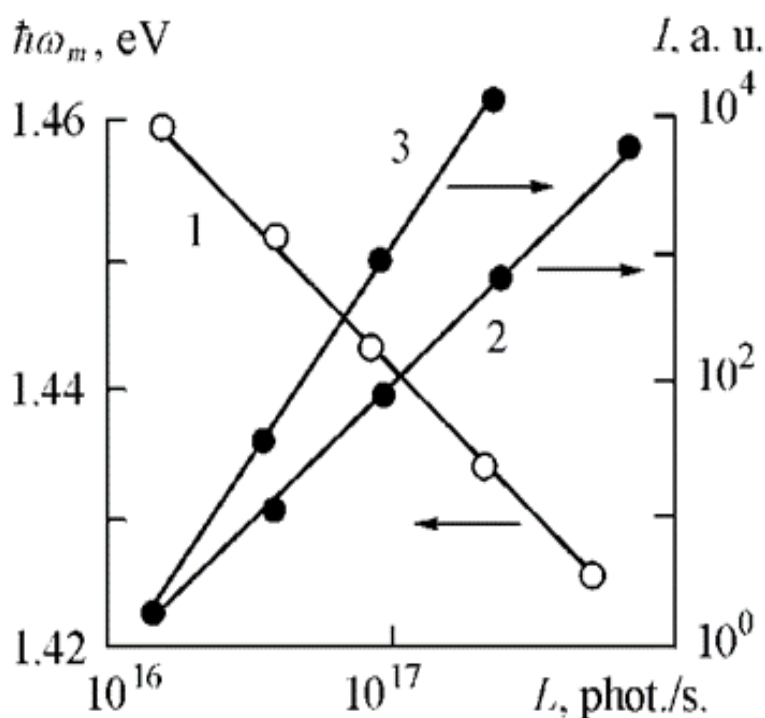


Рис. 5.17. Залежності від рівня збудження L положення максимуму $\hbar\omega_m$ (1) та інтенсивностей I екситонної (2) і міжзонної (3) складових випромінювання шарів CdTe:Ca. $T = 300$ К.

В області енергій фотонів $\hbar\omega \geq E_g$ спостерігається друга смуга з максимумом $\hbar\omega_m = 1,51$ еВ. Положення її максимуму не залежить від L , а півширина $\hbar\omega_{1/2}$ становить $\sim 1,5 kT$. Інтенсивність у максимумі залежить від L за законом $I \sim L^2$. Такі властивості притаманні міжзонній рекомбінації вільних носіїв заряду [218]. Відповідно, розподіл інтенсивності добре узгоджується з аналітичним виразом, що її апроксимує, формула (5.3) [218, 221]

Відмітимо, що саме ці смуги спостерігаються при дослідженні оптичного відбивання, рис. 5.15. На наведених кривих вони позначені відповідними символами E_g і E_{ex} . Їх наявність підтверджує ефект «очищення» вихідного матеріалу внаслідок легування ІВД, що визначається особливостями її взаємодії з атомами речовини [131, 222].

Важливим наслідком легування у водному розчині $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ є утворення p -типу провідності поверхневого шару. Дослідження електричних характеристик омичних контактів дає відповідну лінійну залежність струму при зміні напруги і симетричність прямої і оберненої віток. До того ж, інверсія типу провідності також підтверджується дослідженнями електропровідності термозондом [176]. Це вказує на перспективність запропонованої технології отримання легованих ІВД шарів при виготовленні приладів твердотільної електроніки на основі CdTe [222].

5.4. Оптичні властивості CdTe, легованого Li

Отримання випромінювачів на основі CdTe є важливим завданням при вирішенні проблеми розширення спектральної області до широко використовуваного ІЧ діапазону. Базовим матеріалом є плівки CdTe, які продовжують відігравати важливу роль у тонкоплівкових технологіях. Проте, важливою залишається розробка технології створення активних випромінюючих поверхневих шарів на кристалах CdTe з подальшим переходом на плівкову технологію. Тому отримання поверхневого шару з інтенсивним випромінюванням потребує подальших доробок. Зазначимо, що ефективні випромінювачі на базі інших широкозонних II-VI сполук, можливо отримати

шляхом легування певним типом домішок. Це підтверджується отриманням ефективного випромінювання у крайовій синьо-фіолетовій області на підкладках селеніду цинку, легованих домішкою літію [223]. Тому актуальним і важливим для приладобудування є дослідження впливу домішки Li на оптичні процеси у CdTe [183].

Встановлено, що легування домішкою літію обумовлює формування інтенсивної люмінесценції в області енергій фотонів близьких до крайового поглинання. Відповідно, у цьому спектральному діапазоні досліджувались оптичні процеси поглинання базових кристалів CdTe і вплив на них легуючої домішки Li. За результатами дослідження оптичного пропускання T_ω виявлено типовий спектральний розподіл інтенсивності оптичного випромінювання в області енергії фотонів $\hbar\omega = 1,0-1,55$ еВ, рис. 5.18, крива 1. Стрімкий спад інтенсивності пропускання проявляється при $\hbar\omega \geq 1,5$ еВ. Характер його зміни добре апроксимується відомим виразом для коефіцієнта оптичного поглинання α у випадку дозволених прямих переходів, а саме $\alpha = A^*(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, де A^* - відома стала, яка визначається ефективними масами носіїв заряду m_n^* і m_p^* [224].

Відповідно до вказаної залежності, спектральна залежність величини, побудована у координатах $\alpha^2 \sim \hbar\omega$, характеризується лінійністю, апроксимація якої до перетину з віссю енергій фотонів визначає величину ШЗЗ $E_g = 1,5$ еВ, рис. 5.18, крива 3. Зазначимо, що наведені результати отримані на зразках товщиною ~ 45 мкм, одержаних сколюванням кристалів на пластинки. Також на них досліджувалось модульоване поглинання, що істотно підвищувало точність вимірювань і чутливість до їх особливостей. Отримана диференційна крива T'_ω є типовою, а її максимум спостерігається при $E_g = 1,5$ еВ, рис. 5.18, крива 2.

Визначені величини E_g корелюють між собою, а за результатами вимірювань в області $\hbar\omega < E_g$ особливостей не виявлено. Це свідчить про структурну досконалість підкладки CdTe і відсутність сторонніх домішок у їх значній концентрації.

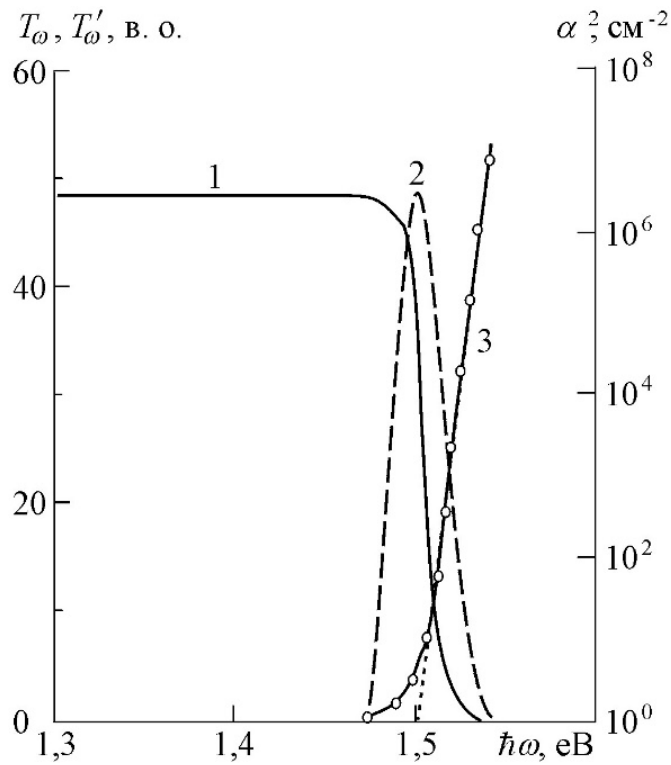


Рис. 5.18. Спектри пропускання, виміряні за класичною методикою (1) та з використанням методу λ - модуляції (2), а також спектри поглинання (3) дифузійних шарів телуриду кадмію легованого домішкою Li. $T = 300$ К.

Аналогічні оптичні характеристики отримано при дослідженні методом λ -модуляції оптичного відбивання R'_ω . Визначене за диференційною кривою значення E_g припадає на 1,50 еВ, рис. 5.19. Важливим є узгодженість результатів, що дозволяє проводити у подальшому контроль властивостей приповерхневого тонкого шару CdTe, властивості якого зазнають істотних змін внаслідок легування домішкою Li.

Дослідження ОВ R'_ω також виявили певну особливість при енергії фотонів $\hbar\omega = 2,40$ еВ. Зважаючи на кубічну структуру CdTe, природа даної особливості пояснюється характерним для зонної структури розщепленням валентної зони на підзони. Саме оптичні переходи за участю підзони, відщепленої під дією спінової орбітальної взаємодії Δ_{SO} , будуть визначати природу оптичних процесів. Це підтверджується проведеною оцінкою величини Δ_{SO} , а саме $\Delta_{SO} = 2,4 - 1,5 = 0,9$ еВ. Отримане значення $\Delta_{SO} = 0,9$ еВ є характерним для CdTe, що узгоджується з літературними відомостями [128].

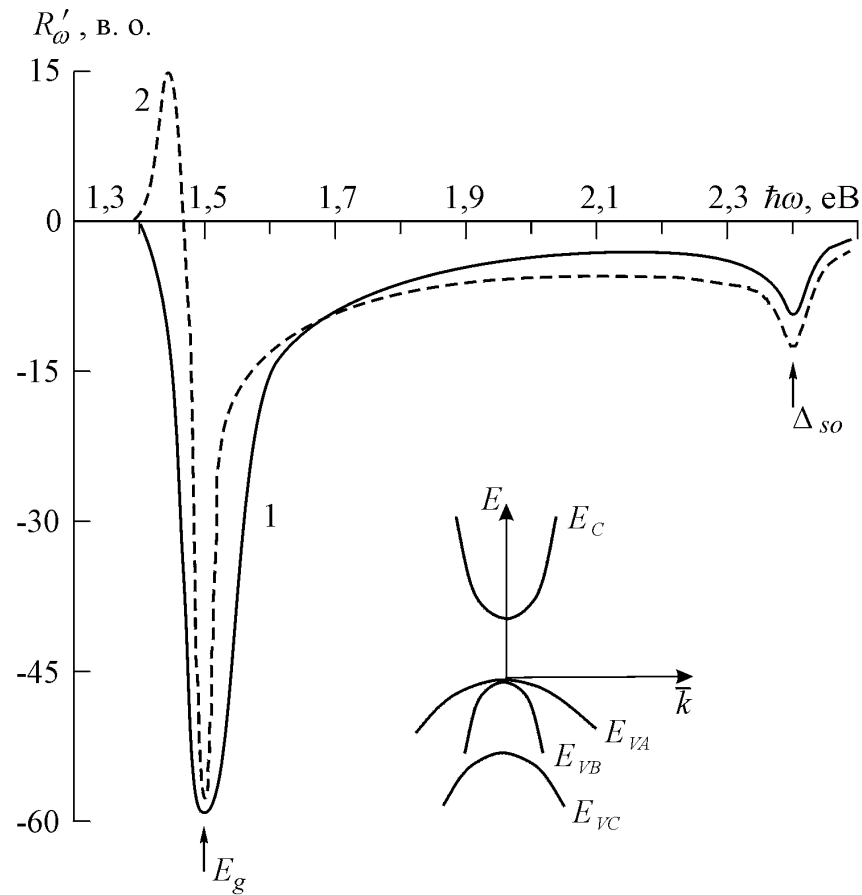


Рис. 5.19. Спектри λ -модульованого оптичного відбивання R'_ω кристалів CdTe (1) і легованих Li дифузійних шарів (2). На вставці – енергетична структура у центрі зони Брілюена. $T = 300$ К.

Диференційні спектри R'_ω кристалів CdTe, легованих домішкою Li, характеризуються певною особливістю при $\hbar\omega = 1,442$ еВ, рисунок 5.19, крива 2. Вона може бути пояснена оптичними переходами за участю центрів, утворених літієм. Різниця енергій $E_g - \hbar\omega_m$ становить 0,058 еВ, що добре узгоджується з відомими даними по визначенню глибини залягання центрів, утворених внаслідок легування домішкою Li [225]. Природа даних центрів зумовлена процесами дефектоутворення. В них важливе значення належить ВТД, серед яких істотними є вакансії у підгратці металу V_{Cd} . Можна припустити, що атоми літію заміщують їх і утворюють центри заміщення Li_{Cd} . Такий висновок також підтверджується зміною типу електропровідності поверхневого шару з n -типу на p -тип. Це визначається процесами формування акцепторних центрів, а саме Li_{Cd} .

Підтвердженням зазначених процесів можуть бути результати досліджень ФЛ. Для легованих кристалів CdTe:Li характерним є отримання інтенсивної люмінесценції. Вона визначається високою квантовою ефективністю $\eta = 12\%$ і локалізацією у крайовій області рис. 5.20. Зазначимо, що на вихідних підкладках CdTe таке випромінювання не спостерігається. До того ж, залишається не вирішеним важливе питання його отримання при легуванні широко використовуваними домішками.

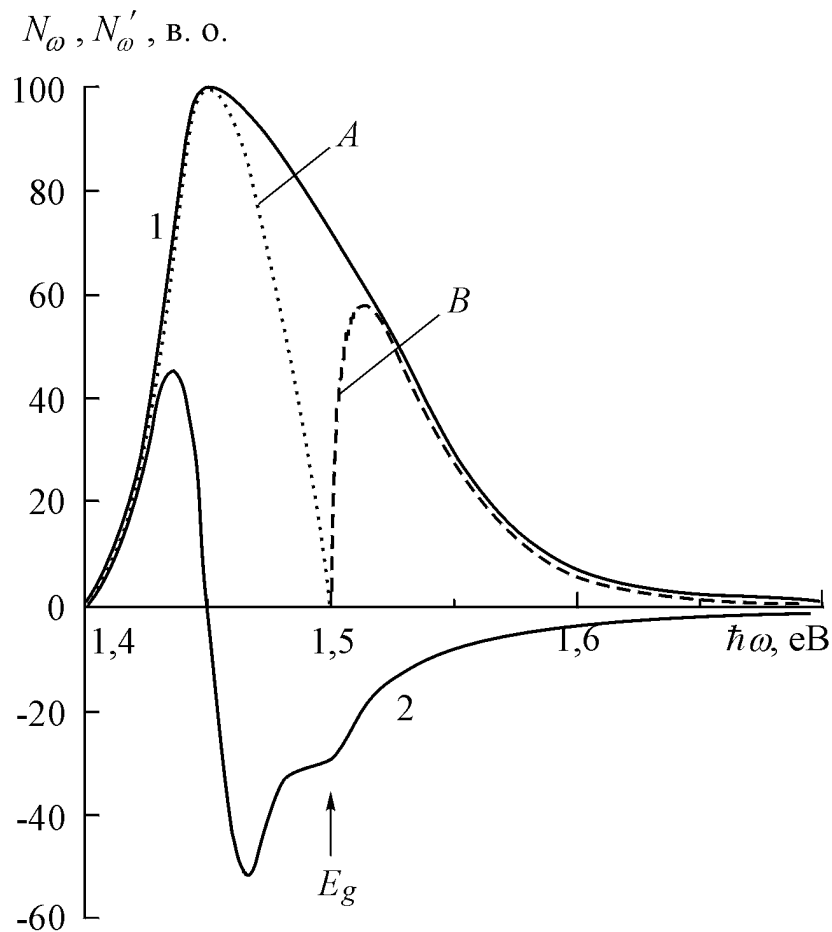


Рис. 5.20. Спектри звичайної (1) та λ -модульованої (2) ФЛ дифузійних шарів CdTe легованих Li. $T = 300$ К.

Проведені дослідження люмінесцентних властивостей CdTe:Li виявили складну природу крайового випромінювання. Його спектральний розподіл характеризується наявністю двох смуг, рис. 5.20. Домінуючій за інтенсивністю складовій A з максимумом при $\hbar\omega = 1,442$ еВ, характерні наступні властивості: а)

положення максимуму не залежить від рівня збудження L ; б) інтенсивність I лінійно залежить від L . Виявлений характер змін основних властивостей притаманний рекомбінації через локальний (простий) центр [226]. В даному випадку він утворюється Li_{Cd} . Друга складова B спостерігається в області енергій фотонів $\hbar\omega \geq E_g$. Положення максимуму при $\hbar\omega_m = 1,51$ eВ не залежить від L , а інтенсивність I залежить від рівня збудження L за квадратичним законом. Такі властивості характерні для випромінювання, що утворюється внаслідок міжзонних переходів вільних носіїв заряду [226]. Це знаходить підтвердження при співставленні експериментальної кривої з теоретичною, розрахованою за відомим аналітичним виразом (5.3) [226].

Важливим є те, що аналогічні смуги спостерігаються у наведених вище результатах досліджень ОВ. Властивості поверхневих легованих шарів визначаються міжзонними оптичними переходами та через центри, які утворюються внаслідок легування літієм. Оскільки валентність домішкових атомів Li найближча до цинку, то найбільш ймовірним є її входження у вузли катіонної підґратки $CdTe$ з утворенням Li_{Cd} внаслідок заміщення вакансій V_{Cd} .

Таким чином, легування $CdTe$ домішкою Li методом дифузії визначає можливість отримання високоефективного крайового випромінювання з $\eta = 12\%$. Люмінесценція у крайовій області формується міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду і домінуючою рекомбінацією за участю утворених літієм центрів Li_{Cd} . Легування ж дозволяє отримувати шари $CdTe:Li$ високої якості і при цьому ніяк не впливати на властивості базових кристалів $CdTe$. Визначено технологічні режими легування, які дозволяють отримати інверсію типу провідності з n -типу на p -тип [128].

5.5. Оптичні властивості $CdTe$, легованого O_2

На рис. 5.21 наведені типові спектри модуляції довжин хвиль тонких плівок $CdTe$ легованих киснем і без нього. Поглинання чітко видно близько 1,5 eВ. ШЗЗ може бути обчислена з похідних спектрів дійсної і уявної частин діелектричної проникності (de_1/dE та de_2/dE) з використанням аналізу Крамерса-

Кроніга. Ці розрахунки показують, що ШЗЗ знаходиться точно в положенні мінімуму поглинання. Поглинання при 1,5 еВ пов'язано з фундаментальним переходом CdTe. Всі тонкі плівки CdTe, в тому числі леговані киснем і нелеговані, володіли фундаментальною ШЗЗ $1,50 + 0,01$ еВ, як показано в таблиці 5.5. Ця ШЗЗ узгоджується з результатами, отриманими [33, 104].

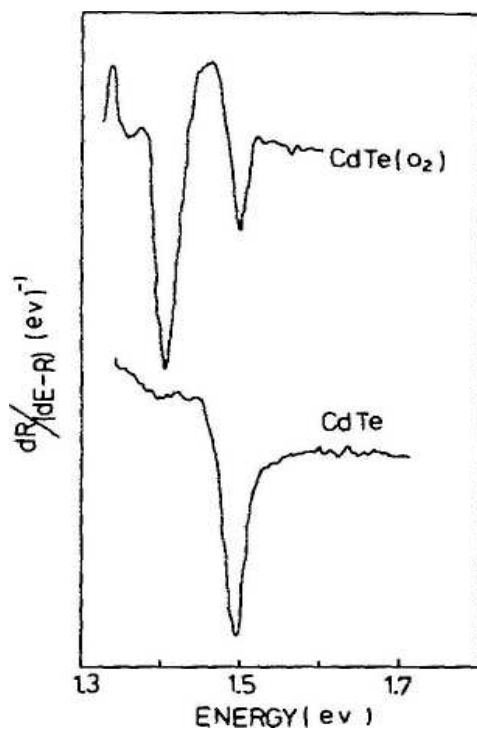


Рис. 5.21. Типовий спектр модуляції довжин хвиль тонкої плівки CdTe легованої киснем і без кисню.

Таблиця 5.5. Оптична характеристика тонких плівок і монокристалів CdTe

№ зразка	Тип зразка	Концентрація оксигену (10^9cm^{-3})	E_0 , (eV)	E , (eV)
5	Тонка плівка	14.8	1.508	1.362
9	-//-	36.2	1.506	1.367
10	-//-	35.3	1.509	1.359
12	-//-		1.493	
15	-//-	11.8	1.503	1.404
17	-//-	4.05	1.515	1.431
18	-//-	21.9	1.500	1.371

№ зразка	Тип зразка	Концентрація оксигену (10^9cm^{-3})	E_0 , (eV)	E , (eV)
19	-//-		1.505	
20	Монокристал		1.503	
21	Монокристал		1.491	
22	Монокристал		1.490	

В спектрах ФЛ зразків CdTe:O є широка В-смуга, розташована в області власного поглинання CdTe при $\hbar\omega > E_g$, рис. 5.22. Напівширина $\Delta\hbar\omega_{1/2}$ цієї смуги при 300 К становить близько 0,7 - 0,8 eV. Було виявлено, що інтенсивність цієї високоенергетичної смуги змінюється з часом, але інтенсивність А-смуги залишається стабільною, а пік А-смуги $\hbar\omega_m$ зміщується в область низьких енергій. Важливо відзначити, що стаціонарні значення інтенсивності I_{PL} і енергії $\hbar\omega_m$ можуть бути досягнуті через кілька хвилин після включення лазерного збудження (рис. 5.22). Спектр ФЛ, показаний на рис. 5.22, крива 1, було виміряно саме в таких умовах. Експериментальна залежність постійної часу для В-смуги $t_{1/2}(T)$ може бути описана законом Арреніуса (вставка на рис. 5.23) з енергією активації ~ 0.2 eV.

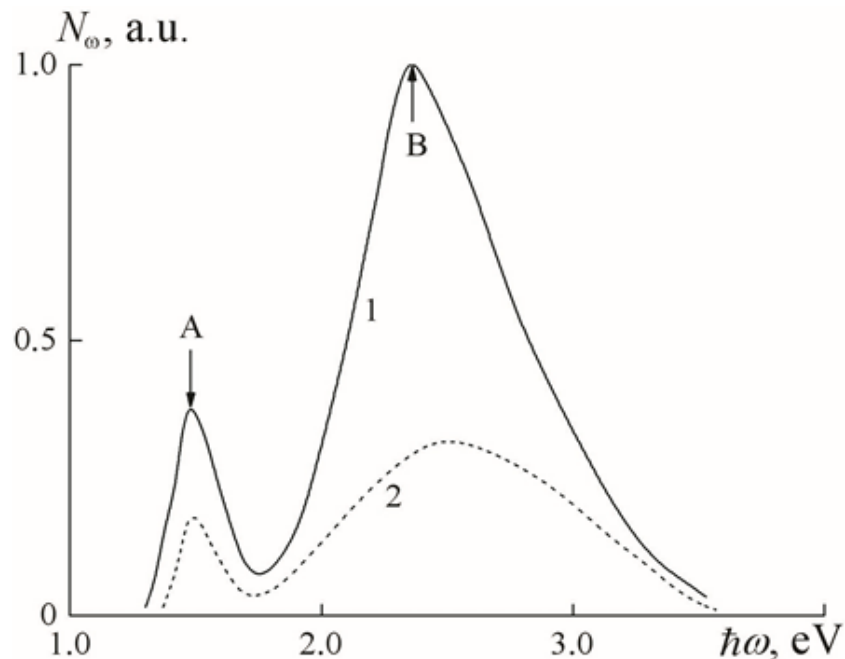


Рис. 5.22. Спектри ФЛ для підкладок CdTe:O із 1) вільною поверхнею та 2) покритою золотою плівкою.

Дослідження показали, що осадження напівпрозорої золотої плівки на поверхню CdTe:O стабілізує інтенсивність I_{PL} (рис. 5.23, крива 2). Незважаючи на те, що на малюнку показана тільки початкова частина кривої $I_{PL}(t)$, вона залишається незмінною не тільки через кілька годин, але й після включення і виключення лазерного освітлення кілька разів. Цей результат дуже важливий з прикладної точки зору, тому що напівпрозора золота плівка працює як ефективний бар'єрний контакт, необхідний для оптимальної роботи СЕ на основі підкладок CdTe:O [33].

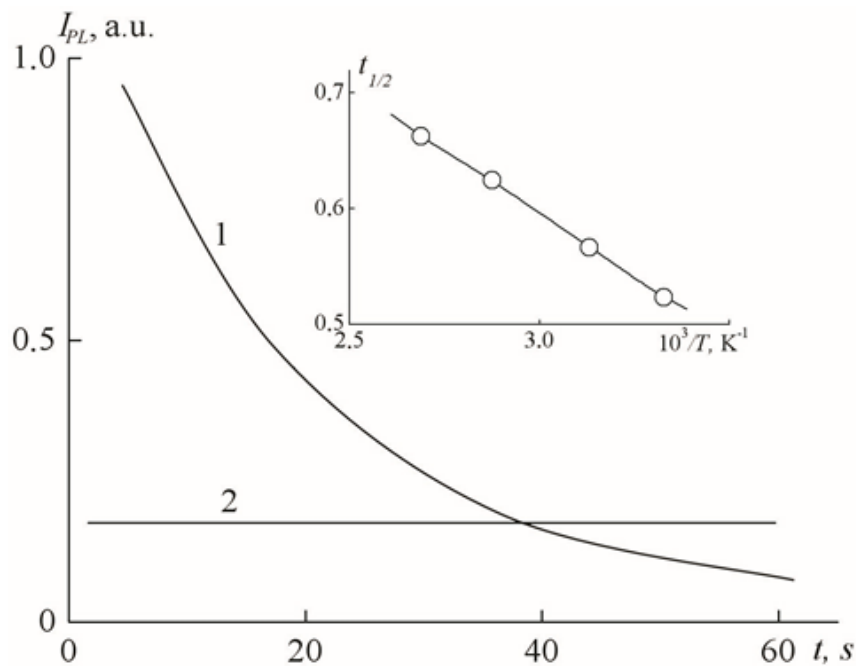


Рис. 5.23. Тимчасова залежність інтенсивності В-смуги при 300 К для зразків CdTe:O 1) з вільною поверхнею і 2) покритою золотою плівкою. На вставці показана температурна залежність змінної часу $t_{1/2}$.

Існування високоенергетичної В-смуги в спектрах ФЛ зразків CdTe:O можна пояснити квантуванням енергії носіїв, обумовленим наявністю нанорозмірних структурних утворень, що підтверджується зображеннями (рис. 4.4). Як видно, поверхня відпалених зразків CdTe:O складається з гранул розміром близько 10-50 нм (рис. 4.4, а), які можуть в кінцевому підсумку об'єднатися в більш великі (100 - 500 нм) утворення (рис. 4.4, б).

Відпал зразків в оптимальних умовах (наприклад, при температурі і часі) призведе до оптимізації інтенсивності А-смуги, що відповідає крайовій люмінесценції [227]. Використовуючи співвідношення $I_{PL} \sim N_{S-1}$, можна прийти до висновку, що зразки, які світяться, повинні мати мінімальну швидкість поверхневої рекомбінації. АСМ-зображення таких підкладок CdTe:O виявляє утворення нанозерен різного розміру (рис. 4.4). Слід зазначити, що великі і дрібні зерна відіграють різну роль у властивостях поверхнево-модифікованого CdTe:O. Енергія переходу визначається правилом квантування [33, 228].

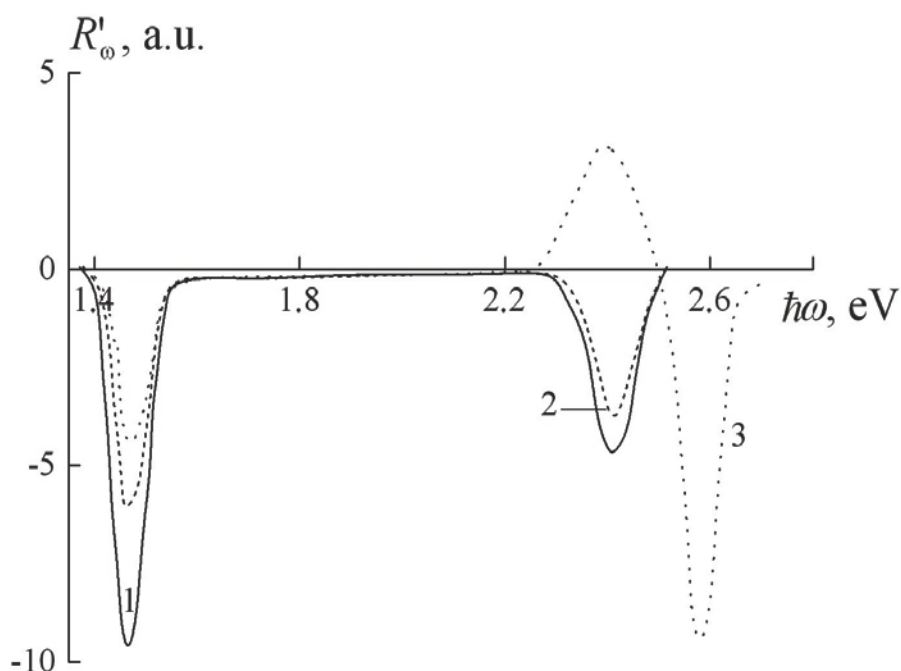


Рис. 5.24. Диференціальні спектри відбивання для різних підкладок: 1 - CdTe, 2 - CdTe:O і 3 - гетероструктури CdO / CdTe при $T = 300$ К.

Важливо підкреслити, що В-смуга не може бути викликана люмінесценцією плівки CdO, яка може в кінцевому підсумку утворитися в процесі відпалу. По-перше, не спостерігалось видимого випромінювання для зразків з плівкою CdO, створеної фототермічним окисленням на підкладках з дзеркально гладкою поверхнею. Більш того, спектр диференціального відображення R'_ω таких зразків має пік, відповідний E_g оксиду кадмію, який відсутній в спектрах модифікованих підкладок, рис. 5.24 [33].

Піки, розташовані при 1,5 і 2,4 еВ (рис. 5.24), будуть відповідати енергетичній відстані між зоною провідності E_C та краями валентної зони: основною підзоною E_{VA} і спінорбітальною розщепленою зоною E_{VB} . Пік при $\hbar\omega_m \approx 2.6$ еВ корелює з ШЗЗ CdO при 300 К [229]. Високоенергетичний «хвіст» В-смуги продовжується набагато далі, ніж варто було б, якби він визначався виключно E_g (CdTe). Варто відзначити, що оптичне пропускання / поглинання зразків визначається групою зразків [33].

5.6. Поверхнево-бар'єрні діоди на основі підкладок CdTe, CdTe:Li та CdTe:O

Незважаючи на безліч напівпровідників, придатних для створення СЕ [193], їх реальне число обмежено декількома матеріалами, яким в останні роки приділяється найбільша увага [177]. До них, зокрема, відносяться аморфний кремній (α -Si: H), діселенід міді-індію (CIS) і міді-індію-галію (CIGS), а також телурид кадмію (CdTe). Ще однією перевагою зазначених напівпровідників в порівнянні з Si є їх більш ефективне поглинання оптичного випромінювання, що допускає виготовлення дешевших тонкоплівкових СЕ.

Серед різних типів випрямляючих структур, які є основою фотоелементів, слід виділити клас поверхнево-бар'єрних діодів (ПБД), що володіють рядом переваг в порівнянні з p - n -гомо і гетеропереходами. Підвищення ефективності фотоперетворення ПБД вимагає, в першу чергу, розробки і використання нових технологій, однією з яких може бути зміна (модифікація) фізико-хімічних властивостей поверхневих шарів підкладок перед нанесенням випрямляючого контакту. У даній роботі обговорюється ряд способів модифікації поверхні підкладок CdTe, які призводять до поліпшення основних електричних і фотоелектричних параметрів ПБД.

Перший з них базується на низькотемпературній ($\sim 100^\circ\text{C}$) обробці підкладок у водних розчинах солей елементів I і II груп таблиці Менделєєва, що приводить до утворення ультратонких поверхневих шарів, тип і величина провідності яких визначається інгредієнтами розчину. Другий підхід полягає в

створенні квантово-розмірної поверхневої структури, яка викликає не тільки зростання висоти потенціального бар'єру ПБД, а й суттєве зменшення швидкості поверхневої рекомбінації. Створення квантово-розмірної поверхневої структури можливо шляхом лазерного імпульсного опромінення або термічним відпалом в умовах, при яких реалізуються процеси самоорганізації. Особливістю обговорюваних способів є можливість модифікації поверхні напівпровідникових підкладок з попередньо виготовленими омичними контактами. Ефективність η фотоперетворення ПБД на базі модифікованих підкладок n -CdTe при 300 К в умовах освітлення AM2 досягає 13%, що помітно нижче η Si-фотоелементів. Разом з тим, настільки високі значення η при відсутності антивідбиваючих покриттів, оптимізації параметрів базових підкладок і конструкції CdTe-діодів вказує на потенційні можливості підвищення ефективності фотоперетворення [230].

5.6.1. Основні параметри поверхнево-бар'єрних діодів

Вихідними підкладками слугували пластинки типорозміром $5 \times 5 \times 1$ мм³, які вирізалися з об'ємного кристалу телуриду кадмію з питомим опором ~ 20 Ом см при 300 К. Кристали були вирощені методом Бріджмена з розплаву, не містили легуючих домішок і володіли власно-дефектною електронною провідністю. Пластинки проходили поетапне механічне і хімічне полірування в розчині $K_2Cr_2O_7:H_2O:HNO_3=4:20:10$, ретельне відмивання в дистильованій воді і сушку. Підготовлені таким чином підкладки мали дзеркальні поверхні, а при збудженні He-Ne-лазером володіли слабкою крайовою люмінесценцією.

На одну із більших сторін пластинки наносився індієвий омичний контакт, після чого частина підкладок піддавалася ряду додаткових обробок. До першої групи належать зразки, які проходили операцію термічного відпалу на повітрі і в подальшому позначені символом CdTe:O [231]. Іншу групу складають зразки, які оброблялися у водяній суспензії лужних металів [232], зокрема, Li - CdTe:Li. І нарешті, до третьої групи належать хімічно травлені підкладки, які не пройшли ніяких додаткових обробок і умовно позначених CdTe. Створені на них ПБД

служили еталонними, з якими порівнюються параметри і характеристики діодних структур інших типів. Випрямляючим контактом до всіх груп зразків слугували напилені у вакуумі напівпрозорі шари золота або нікелю, а схематичне зображення структури ПБД і умови його освітлення показані на рис. 5.25.

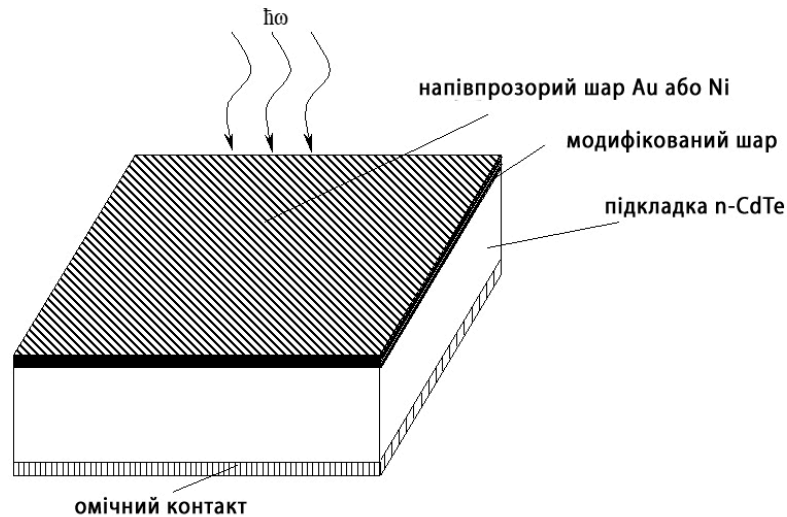


Рис. 5.25. Схематичне зображення структури СЕ.

Дослідження показали, що ПБД на базі підкладок CdTe:Li і CdTe:O мають набагато більшу висоту потенціального бар'єру в порівнянні з еталонними. Це ілюструється даними рис. 5.26, на якому зображені прямі гілки ВАХ об'єктів досліджень в області їх лінійності. Звернемо увагу на незначну відміну нахилів прямолінійних ділянок ВАХ всіх досліджуваних груп діодів.

Це, з одного боку, свідчить про близькість значень послідовного опору R_0 діодів, а з іншого - на досить малий внесок опору модифікованих шарів у величину R_0 .

Подальший аналіз властивостей об'єктів досліджень показав, що модифікація поверхні впливає не тільки на величину φ_0 , але й істотно змінює характер протікання електронних процесів, в тому числі і фотоелектричних. Окремий інтерес в даному аспекті викликають підкладки CdTe:O, у яких за певних умов відпалу утворюється поверхнева наноструктура [231]. Це ілюструється топограмами (рис. 4.4), отриманими в режимі періодичного контакту [139].

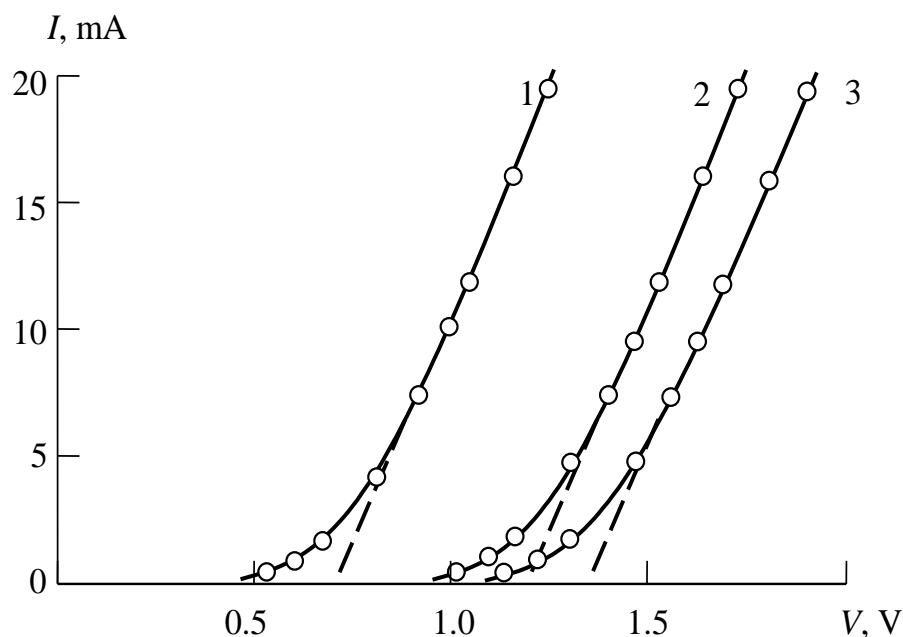


Рис. 5.26. Прямі гілки ВАХ поверхнево-бар'єрних діодів на основі підкладок CdTe (1), CdTe:Li (2) та CdTe:O (3) при 300 К.

Відзначимо, що кожна з цих груп зерен відіграє свою роль у формуванні фізичних властивостей поверхні підкладок CdTe:O і ПБД на їх базі, що обговорюється в ряді робіт [227, 231]. Звернемо також увагу на те, що морфологія поверхні підкладок CdTe:Li, залишається подібною немодифікованим (рис. 4.4, а), хоча величина ПБД на їх основі помітно вища, рис. 5.26. Істотно відрізняються також ряд фотоелектричних параметрів і характеристик досліджуваних груп ПБД, що вимагає окремого розгляду.

5.6.2. Фотоелектричні властивості ПБД

Дослідження інтегральних світлових характеристик показали, що для всіх діодів спостерігаються якісно подібні залежності. Вони вимірювалися з використанням імітатора сонячного випромінювання на базі ксенонової лампи і каліброваного набору нейтральних світлофільтрів. При цьому струм короткого замикання I_{sc} є лінійною функцією рівня освітлення L при його зміні в межах більше чотирьох порядків. Напруга холостого ходу V_{oc} пропорційна $\lg L$ при низьких і прагне до насичення при великих рівнях освітлення, рис. 5.27.

Абсолютні значення I_{sc} і V_{oc} визначаються типом ПБД і величиною L , а їх усереднені значення, виміряні для п'яти зразків кожної групи, при 300 К в умовах сонячного освітлення AM2 наведені в таблиці 5.6. Густина струму короткого замикання $J_{sc} = I_{sc}/S$ розрахована з урахуванням ефективною фоточутливої площадки, яка для досліджуваних зразків становила $\sim 2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2$ [180].

Таблиця. 5.6. Основні параметри СЕ при 300 К

Підкладка \ Параметр	CdTe	CdTe:Li	CdTe:O
φ_0 , eВ	0,7	1,25	1,35
R_0 , Ом	30	30	32
V_{oc} , В	0,4	0,75	0,9
J_{sc} , mA/cm ²	10	15	25
ff	0,76	0,78	0,51
η , %	5	9	13

Аналіз даних таблиці 5.6 показує, що модифікація підкладок призводить до збільшення ефективності СЕ, причому найбільша спостерігається для ПБД з квантово-розмірною поверхнею. Відзначимо, що зміна ефективності фотоперетворення обумовлена зміною інших параметрів СЕ, пов'язаних з нею відомим виразом [193]

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc}}{P} \cdot ff \quad (5.6)$$

Тут ff - фактор заповнення навантажувальної характеристики СЕ, а P - потужність сонячного випромінювання, яка при AM2 становить 69 мВт/см². Очевидно, що для отримання максимальної ефективності фотоперетворення слід максимізувати всі три співмножники в чисельнику правої частини виразу (5.6). Вирішення цього завдання вимагає проведення експериментальних досліджень

для встановлення впливу на згадані параметри не тільки технології виготовлення ПБД, але також умов їх експлуатації - температура, рівень освітленості і т.п.

Температурні залежності I_{sc} і V_{oc} двох типів ПБД з модифікованими поверхнями в умовах освітлення АМ2 представлені на рис. 5.27. Видно, що збільшення температури T призводить до зростання струму короткого замикання, що зумовлено зменшенням послідовного опору діода, а також збільшенням числа поглинутих низькоенергетичних фотонів, внаслідок зменшення ШЗЗ. А зменшення напруги холостого ходу V_{oc} із ростом температури пов'язано, головним чином, з більш сильною температурною залежністю темного струму в порівнянні з фотострумом [193]. Додатковим фактором також є характерне для ПБД падіння висоти потенціального бар'єру зі збільшенням T [180].

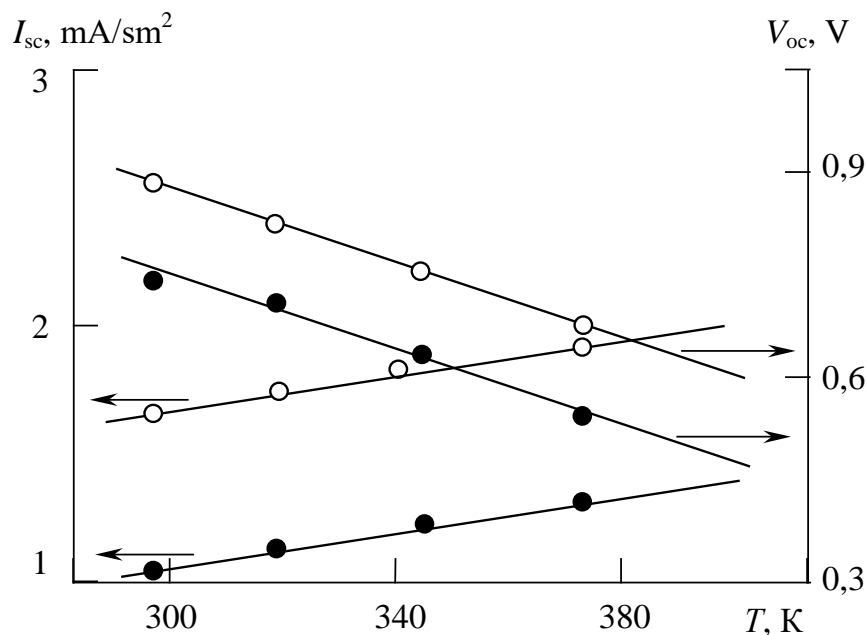


Рис. 5.27. Температурні залежності J_{sc} и V_{oc} для ПБД на основі підкладок CdTe:Li (●) та CdTe:O (○).

На відміну від інтегральних, спектральні характеристики різноманітніші, оскільки для досліджуваних ПБД істотно залежать від параметрів межі розділу (тобто фактично стану поверхні підкладки), які, в свою чергу, визначаються типом структури, рис. 5.28.

Обговоримо причини цих відмінностей на прикладі ПБД металу-CdTe:O, що володіють найбільш широким спектром fotocутливості S_ω , крива 3 на рис. 5.28.

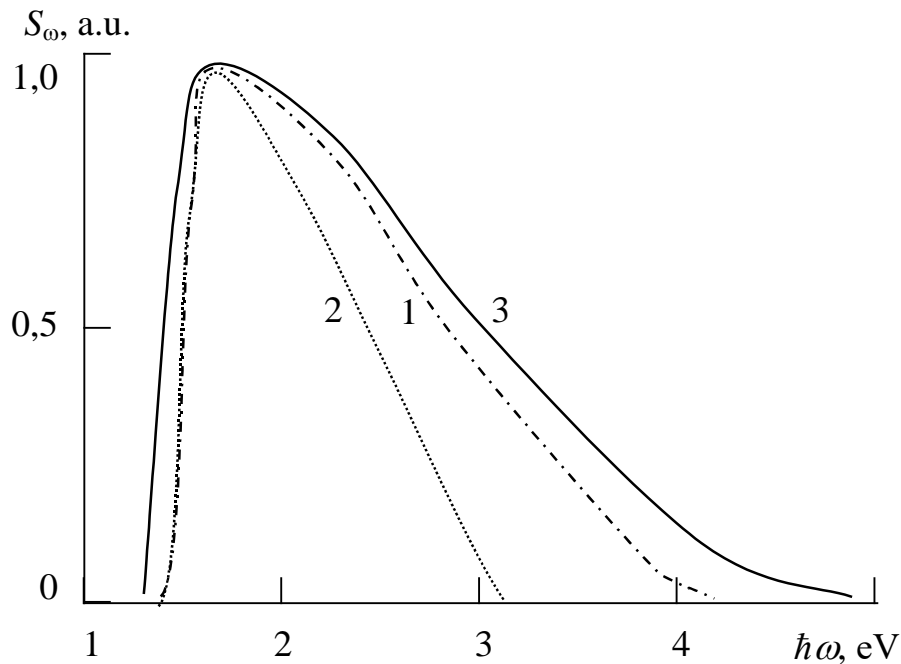


Рис. 5.28. Спектри fotocутливості ПБД на основі підкладок CdTe (1), CdTe:Li (2) та CdTe:O (3) при 300 К.

В першу чергу відзначимо, що низькоенергетичний S_ω край цих зразків істотно зсунутий у бік менших енергій в порівнянні з еталонним. При цьому відсічення на осі абсцис також значно менше ШЗЗ телуриду кадмію ($E_g \approx 1,5$ eV) і становить $\sim 1,3$ eV. Виявлений ефект в спектрах fotocутливості повністю корелює з особливостями спектрів ОП T_ω підкладок CdTe:O [231].

Вони пояснюються наявністю на модифікованій поверхні субзерен із розмірами 100-500 нм (рис. 4.4а), які можуть викликати процеси багаторазового відбивання і розсіювання світла, що призводять до збільшення довжини поглинання. Це призводить до суттєвого зменшення абсолютної величини пропускання і адекватного збільшення коефіцієнта поглинання α_ω , оскільки в першому наближенні можна вважати, що $\alpha_\omega \approx 1 - T_\omega$. У зв'язку з тим, що роль цих процесів зростає в міру збільшення $h\omega$, то це й викликає зсув S_ω в низькоенергетичну область, оскільки $S_\omega \sim \alpha_\omega$ [180].

Розміри неоднорідностей для довжини хвилі λ_0 , що відповідає краю фундаментального поглинання, лежать в інтервалі 80-160 нм і потрапляють в діапазон латеральних розмірів субзерен на модифікованій поверхні підкладок CdTe:O, рис. 4.4 а. Зменшення λ (збільшення ω) призводить до зменшення T_ω , адекватного зростання α_ω і відповідного зміщення краю поглинання в область більш низьких енергій в порівнянні з E_g CdTe. Оскільки фотострум пропорційний α_ω , то збільшення останнього і викликає появу фоточутливості в області $\hbar\omega < E_g$, рис. 5.29. Відзначимо, що подібна поведінка спектрів пропускання зразків з ПНС спостерігається також на інших напівпровідникових підкладках [233] і швидше за все є закономірністю, ніж винятком з правил.

Звернемо також увагу, що даний ефект зумовлений саме морфологією поверхні, а не появою в результаті відпалу іншої хімічної сполуки. Це підтверджується кількома експериментальними фактами. Перший з них полягає в тому, що диференціальні спектри відбивання підкладок CdTe і CdTe:O однакові і містять пік, відповідний ширині забороненої зони CdTe. По-друге, температурна залежність низькоенергетичного краю кривої (відсічення $\hbar\omega_0$ на рис. 5.29) практично відстежує хід $E_g(T)$, оскільки коефіцієнт $\gamma_{\hbar\omega_0} = d(\hbar\omega_0)/dT \approx 4,3 \cdot 10^{-3}$ еВ/К в межах точності експерименту узгоджується з $\gamma_{E_g} = dE_g/dT \approx 4,1 \cdot 10^{-3}$ еВ/К телуриду кадмію.

В області ж енергій фотонів $\hbar\omega > E_g$ спектр фоточутливості ідеального фотодіода може бути представлений виразом [234].

$$S_\omega = \text{const} / \hbar\omega, \quad (5.7)$$

який не описує жодну з кривих на рис. 5.29, які до того ж мають різні високоенергетичні межі (тут квантова ефективність). Звернемо увагу на те, що ці відмінності не пов'язані з різною товщиною напівпрозорого випрямляючого контакту, оскільки для всіх представлених на рис. 5.29 діодів він наносився одночасно в одному технологічному циклі. Тим часом, зазначені вище невідповідності між очікуваними і експериментальними спектрами зумовлені різним внеском поверхневих ефектів.

Дійсно, в області прямих переходів $\hbar\omega > E_g$ з урахуванням прямозонності CdTe, коефіцієнт поглинання швидко зростає до 10^5 см^{-1} . Це викликає різке збільшення ефективної глибини проникнення випромінювання до $\alpha_{\omega}^{-1} \leq 0,1 \text{ мкм}$, в зв'язку з чим його велика частина поглинається в приповерхневому шарі, де домінують процеси поверхневої рекомбінації. Швидкість останньої можна оцінити шляхом зіставлення експериментальних спектрів fotocутливості з теоретичним виразом для S_{ω} , отриманим із рівняння безперервності з урахуванням ν_s , а також дрейфової і дифузійної компонент фотоструму [235]. Дослідження показали, що швидкість поверхневої рекомбінації в діодах, виготовлених на підкладках CdTe:O, на один і два порядки менше, ніж в структурах на базі CdTe:Li і CdTe відповідно [235].

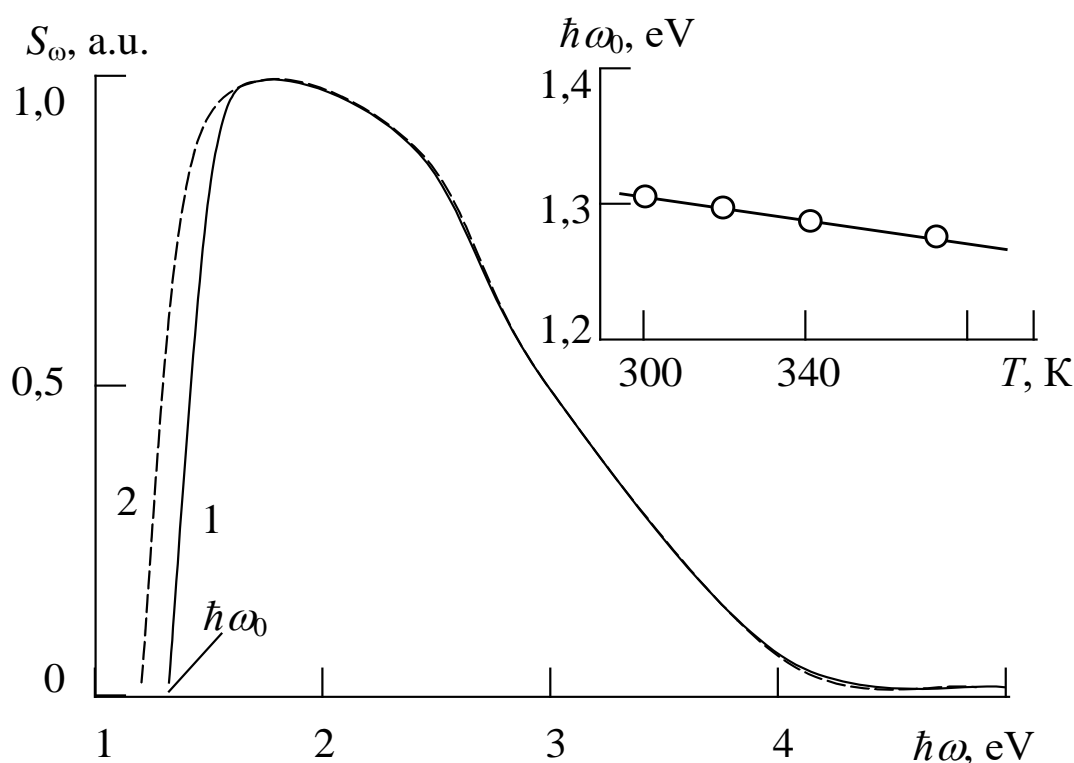


Рис. 5.29. Спектри fotocутливості ПБД на основі підкладок CdTe:O при різних температурах: 1 – 300, 2 – 370 К. На вставці – температурна залежність відсікання $\hbar\omega_0$ при $S_{\omega} = 0$.

Такий характер поведінки ν_s підтверджується також рядом експериментальних фактів. В першу чергу звернемо увагу на більш високі значення фоточутливості S_ω у високоенергетичній області спектру діодів Au-CdTe:O в порівнянні із зразками інших типів, рис. 5.29. По-друге, з огляду на те, що інтенсивність ФЛ I_{ph} в першому наближенні обернено пропорційна швидкості поверхневої рекомбінації, слід також очікувати відмінностей в значеннях I_{ph} для підкладок різних типів. Дослідження дійсно показують, що інтенсивність ФЛ в ряді підкладок CdTe:O, CdTe:Li, CdTe зменшується майже на три порядки. При цьому, ефективність крайової смуги випромінювання підкладок CdTe:O при 300 К досягає кілька десятків відсотка. [180, 227].

Література до розділу:

30, 33, 104, 116, 128, 131, 139, 166, 176, 177, 180, 183, 187, 193, 204 – 235.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Запропоновано систему квазіхімічних реакцій та описано дефектоутворення в плівках кадмій телуриду при їх вирощуванні з парової фази методом «гарячої стінки». Одержано аналітичні вирази залежностей концентрації вільних носіїв заряду та переважаючих власних атомних дефектів від технологічних факторів: температури підкладки T_{II} , температури випаровування T_B та парціального тиску пари кадмію p_{Cd} . Показано, що в плівках CdTe концентрація вільних носіїв заряду визначається вакансіями кадмію $[V_{Cd}^{2-}]$, $[V_{Cd}^-]$ та телуру $[V_{Te}^-]$, $[V_{Te}^{2+}]$.

2. Показано, що електричні параметри полікристалічних плівок $10^{-11}\Phi$ залежать як від властивостей об'єму зерна так і від властивостей меж зерен. На основі запропонованої еквівалентної схеми встановлено, що високий опір (ρ) при переході носіїв між зернами забезпечується потенціальними бар'єрами на межах зерен. Зафіксовану стрибкову провідність пояснено впливом локалізованих станів, які створюються протяжними дефектами – міжзеренними межами і дислокаціями невідповідності.

3. Методом термічного відпалу на повітрі отримано приповерхневий шар CdTe:O, для якого низькоенергетичний край істотно зміщений у бік менших енергій в порівнянні з еталонним. Зокрема, значення ширини забороненої зони склало $\sim 1,3$ еВ. Запропоновано формування поверхнево-бар'єрних наноструктур CdTe:O, ефективність фотоперетворення яких сягає 13% при 300 К при потужності сонячного опромінення 69 мВт/см², які є перспективними для виготовлення дешевих фотоелектричних гетероструктур n -ІТО/ p -CdTe.

4. Розроблено методику отримання тонких поверхневих шарів кадмій телуриду p -типу провідності шляхом хімічного легування поверхні кристалів кадмій телуриду у водяній суспензії солей $LiNO_3$ і $Ca(NO_3)_2$. Розрахункові значення енергій йонізації з урахуванням сильної компенсації становили 120 меВ для шарів CdTe:Li та 100 меВ і 175 меВ для шарів CdTe:Ca, відповідно.

5. Вперше отримано інтенсивну крайову люмінесценцію для плівок CdTe, шляхом легування ізовалентною домішкою Са у водному розчині. Отримана ефективність складала 8-10%. Формування смуги люмінесценції пояснено міжзонною рекомбінацією вільних носіїв заряду та анігіляцією зв'язаних екситонів. При цьому, введення ізовалентної домішки не змінює оптичних властивостей базового матеріалу, але спричинюється інверсією провідності з *n*-типу на *p*-тип.

6. Розроблено та апробовано методику вимірювання фотоелектричних параметрів напівпровідникових тонких плівок на основі CdTe, використовуючи розроблену на факультеті автоматизовану установку. Зокрема, для плівок, отриманих на підкладках полірованого скла, отримані енергії змінюються в межах 0,012-0,05 eВ, а для плівок, отриманих на свіжих сколах слюди, значення енергій активації рухливості склали 0,009-0,03 eВ.

Список використаних джерел

- 1 Косяченко, Л. А., & Грушко, Є. В. (2012). Перспективи застосування тонкоплівкового телуриду кадмію в сонячній енергетиці. *Укр. фіз. журн. Огляди*, 7(1), 3-30.
- 2 Фреїк, Д. М., Чобанюк, В. М., Галушак, М. О., Криницький, О. С., & Матеїк, Г. Д. (2012). Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання. Досягнення, сучасний стан, тенденції розвитку (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*, 13(1), 7-20.
- 3 Yavorskyi, R., Nykyruy, L., Wisz, G., Potera, P., Adamiak, S., & Górny, S. (2019). Structural and optical properties of cadmium telluride obtained by physical vapor deposition technique. *Applied Nanoscience*, 9(5), 715-724.
- 4 Ruvinskii, M. A., Kostyuk, O. B., & Dzundza, B. S. (2016). *The Influence of the Size Effects on the Thermoelectric Properties of PbTe Thin Films*. 8(2), 02051, 5p.
- 5 Prokopiv, V. V., Nykyruy, L. I., Voznyak, O. M., Dzundza, B. S., Horichok, I. V., Yavorskyi, Y. S., ... & Mazur, T. M. (2017). The thermoelectric solar generator. *Physics and Chemistry of Solid State*, 18(3), 372-375.
- 6 Shah, A., Torres, P., Tscharnner, R., Wyrsh, N., & Keppner, H. (1999). *Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells*. *science*, 285(5428), 692-698.
- 7 Hamakawa, Y. (Ed.). (2003). Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications. *Springer Science & Business Media*. 13.
- 8 Amin, Nowshad, et al. "Solar photovoltaic technologies: from inception toward the most reliable energy resource." *Encyclopedia of sustainable technologies* (2017): 11-26.
- 9 Aramoto, T., Kumazawa, S., Higuchi, H., Arita, T., Shibutani, S., Nishio, T., ... & Murozono, M. (1997). 16.0% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(10R), 6304.
- 10 Dobson, K. D., Visoly-Fisher, I., Hodes, G., & Cahen, D. (2000). Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62(3), 295-325.
- 11 Alvarez, F. J., Di Lalla, N., & Lamagna, A. (1997, January). Thin film CdS/CdTe solar cells prepared by electrodeposition using low cost materials. *In Conference*

Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1997 (pp. 459-462). IEEE.

12 Znajdek, K., Sibiński, M., Przymęcki, K., & Lisik, Z. (2014). Transparentne warstwy drukowane PEDOT jako kontakty emiterowe do aplikacji w elastycznych ogniwach fotowoltaicznych. *Przegląd Elektrotechniczny*, 90(9), 101-104.

13 Chander, S., & Dhaka, M. S. (2015). Optimization of physical properties of vacuum evaporated CdTe thin films with the application of thermal treatment for solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 708-712.

14 Mu, Y., Zhou, X., Yao, H., Su, S., Lv, P., Chen, Y., ... & Yang, H. (2015). Fabrication of CdTe/NiTe films on Ni foils by radio-frequency magnetron sputtering method. *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 305-309.

15 Wu, X. (2004). High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar energy*, 77(6), 803-814.

16 Fahrenbruch, A., & Bube, R. (2012). *Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion*. New York, London: Academic Press.

17 Gunjal, S. D., Khollam, Y. B., Jadkar, S. R., Shripathi, T., Sathe, V. G., Shelke, P. N., ... & Mohite, K. C. (2014). Spray pyrolysis deposition of p-CdTe films: Structural, optical and electrical properties. *Solar energy*, 106, 56-62.

18 Pandey, S. K., Tiwari, U., Raman, R., Prakash, C., Krishna, V., Dutta, V., & Zimik, K. (2005). Growth of cubic and hexagonal CdTe thin films by pulsed laser deposition. *Thin solid films*, 473(1), 54-57.

19 Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B., & Sinke, W. C. (2016). Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352(6283).

20 Gloeckler, M. (2016, June). Realization of the potential of CdTe thin-film PV. *In 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 1292-1292, IEEE.

21 Chander, S., & Dhaka, M. S. (2015). Preparation and physical characterization of CdTe thin films deposited by vacuum evaporation for photovoltaic applications. *Advanced Materials Letters*, 6(10), 907-912.

22 Akbarnejad, E., Ghoranneviss, M., Mohajerzadeh, S., Hantehzadeh, M. R., & Soleimani, E. A. (2016). Optical absorption enhancement of CdTe nanostructures by low-energy nitrogen ion bombardment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(7), 075301.

-
- 23 Mahabaduge, H. P., Rance, W. L., Burst, J. M., Reese, M. O., Meysing, D. M., Wolden, C. A., ... & Barnes, T. M. (2015). High-efficiency, flexible CdTe solar cells on ultra-thin glass substrates. *Applied Physics Letters*, *106*(13), 133501.
- 24 Kosyachenko, L. A. (2011). Thin Film Photovoltaics as a Mainstream of Solar Power Engineering: Solar Cells-Thin-Film Technologies, Ed: Kosyachenko LA. *InTech, Janeza Trdine*, *9*(51000), 1-38.
- 25 Green, M. A. (2016). Commercial progress and challenges for photovoltaics. *Nature Energy*, *1*(1), 1-4.
- 26 www.scopus.com
- 27 Green, M. A., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., & Ho-Baillie, A. W. (2019). Solar cell efficiency tables (version 54). *Prog Photovolt Res Appl*, *27*, 565-575.
- 28 Levi, D. H., Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., & Ho-Baillie, A. W. (2017). Solar cell efficiency tables (version 51). *Progress in Photovoltaics*, *26*(NREL/JA-5J00-70757).
- 29 Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Ho-Baillie, A. W. (2020). Solar cell efficiency tables (Version 55). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *28*(1), 3-15.
- 30 Korbutyak, D. V., Melnichuk, S. V., Korbut, E. V., & Borisyuk, M. M. (2000). *Cadmium telluride: impurity-defect states and detector properties*. Ivan Fedorov: Kyiv, 198.
- 31 Ryzhikov, V. D. (1989). *Scintillation Crystals of Semiconductor Compounds A_{II}B_{VI}*. Moscow: NIITEHIM.
- 32 Mizetskaya, I. B. (1986). *Physical and Chemical Bases of Synthesis of Single Crystals of Semiconducting Solid Solutions of A₂B₆ Compound*. Kiev: Naukova Dumka.
- 33 Gorley, P. M., Makhniy, V. P., Horley, P. P., Vorobiev, Y. V., & González-Hernández, J. (2010). Surface-barrier solar cells based on monocrystalline cadmium telluride with the modified boundary. *Solar Energy/ed. by Radu D. Rugescu. Vukovar, Croatia: Intech*, 25-43.
- 34 Smith, D. J. (2013). Atomic-Scale Characterization of II–VI Compound Semiconductors. *Journal of electronic materials*, *42*(11), 3168-3174.

-
- 35 Chander, S., & Dhaka, M. S. (2015). Physical properties of vacuum evaporated CdTe thin films with post-deposition thermal annealing. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 73, 35-39.
- 36 Toma, O., Pascu, R., Dinescu, M., Besleaga, C., Mitran, T. L., Scarisoreanu, N., & Antohe, S. (2011). Growth and characterization of nanocrystalline CdS thin films. *Chalcogenide Letters*, 8(9), 541-548.
- 37 Nakazawa, T., Takamizawa, K., & Ito, K. (1987). High efficiency indium oxide/cadmium telluride solar cells. *Applied physics letters*, 50(5), 279-280.
- 38 Markvart, T., & McEvoy, A. (Eds.). (2003). *Practical handbook of photovoltaics: fundamentals and applications*. Elsevier.
- 39 Hill, R., & Archer, M. D. (2001). *Clean electricity from photovoltaics*. Imperial College Press.
- 40 Fthenakis, V. M., Kim, H. C., & Alsema, E. (2008). Emissions from photovoltaic life cycles. *Environmental science & technology*, 42(6), 2168-2174.
- 41 Fthenakis, V. M., Fuhrmann, M., Heiser, J., Lanzirotti, A., Fitts, J., & Wang, W. (2005). Emissions and encapsulation of cadmium in CdTe PV modules during fires. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13(8), 713-723.
- 42 Fthenakis, V. M., Eberspacher, C., & Moskowicz, P. D. (1996). Recycling strategies to enhance the commercial viability of CIS photovoltaics. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 4(6), 447-456.
- 43 Luque, A., & Hegedus, S. (2003). *Photovoltaic science and engineering*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- 44 McCandless, B. E., & Sites, J. R. (2011). Cadmium telluride solar cells. *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 600-641.
- 45 Медведев, С. А. (Ed.). (1970). *Физика и химия соединений А (II) В (VI): Пер. с англ.* М: Мир.
- 46 Greenberg, J. H. (1996). PTX phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in CdTe. *Journal of crystal growth*, 161(1-4), 1-11.
- 47 Grill, R., & Zappettini, A. (2004). Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 48, 209-244.
- 48 Прокопів, В. В., Горічок, І. В., Прокопів, В. В., & Туровська, Л. В. (2016). *Точкові дефекти кадмій, станум та плюмбум телуридів*. Івано-Франківськ, 248.

-
- 49 Фреїк, Д., Горічок, І., & Прокопів, В. (2011). Термодинаміка власних точкових дефектів кадмій телуриду на межі області гомогенності. *Chemistry of metals and alloys*, (4, № 3-4), 223-228.
- 50 Greenberg, J. H. (2003). P–T–X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd–Zn–Te system. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 47(2-3), 196-238.
- 51 Fang, R., & Brebrick, R. F. (1996). CdTe I: Solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe (s) from optical density measurements. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(4), 443-450.
- 52 Несмеянов, А. Н. (1961). *Давление пара химических элементов*, Изд-во АН СССР. Москва.
- 53 Медведев С.А. (1970) *Физика и химия соединений АІІВVI*. Москва: Мир.
- 54 Георгобиани, А. Н., & Шейнкман, М. К. ... (1986). *Физика соединений А-II В-VI*. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.
- 55 Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Н.Д. Фреїк. (2010). *Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том III. Сполуки АІІВVI. Частина I. Термодинаміка точкових дефектів та їх вплив на фізико-хімічні властивості кристалів кадмій телуриду (огляд)*. Івано-Франківськ.
- 56 Knacke, O., & Hesselmann, K. (1991). *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer.
- 57 De Nobel, D. (1958). Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride. *na. Phil. Res. Repts. 14*. 361–492.
- 58 Фреїк, Д. М., Чобанюк, В. М., Криницький, О. С., & Горічок, І. В. (2012). Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання на основі кадмій телуриду II. Основні досягнення і сучасний стан (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*, 13(3), 744-758.
- 59 Okamoto, H., & Okamoto, H. (2000). *Phase diagrams for binary alloys*. Vol. 314. Materials Park, OH: ASM international.
- 60 Hultgren, R., Desai, P. D., Hawkins, D. T., Gleiser, M., & Kelley, K. K. (1973). *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. National Standard Reference Data System.

-
- 61 Muranevich, A., Roitberg, M., & Finkman, E. (1983). Growth of CdTe single crystals. *Journal of crystal growth*, 64(2), 285-290.
- 62 Wei, S. H., Zhang, S. B., & Zunger, A. (2000). First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. *Journal of applied Physics*, 87(3), 1304-1311.
- 63 McCandless, B. E. (2013). CdTe solar cells: Processing limits and defect chemistry effects on open circuit voltage. *MRS Online Proceedings Library*, 1538(1), 249-260.
- 64 Гургула, Г. Я., Вінтоняк, Т. П., & Фреїк, Н. Д. (2014). Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми у нестехіометричних кристалах кадмій телуриду. *Фізика і хімія твердого тіла*, 15(2).
- 65 Goswami, D. Y., Vijayaraghavan, S., Lu, S., & Tamm, G. (2004). New and emerging developments in solar energy. *Solar energy*, 76(1-3), 33-43.
- 66 Kondratenko, M. Y., & Petrzhak, K. A. (1967). Yields of ²³⁵U photofission fragments. *Atomnaya Ehnergiya*, 6, 556-561.
- 67 Yang, J., Banerjee, A., & Guha, S. (2003). Amorphous silicon based photovoltaics — from earth to the “final frontier”. *Solar energy materials and solar cells*, 78(1-4), 597-612.
- 68 Green, M. A., Emery, K., King, D. L., Igari, S., & Warta, W. (2002). Solar cell efficiency tables (version 20). *Progress in photovoltaics*, 10(5), 355-360.
- 69 Tsakalakos, L., Balch, J., Fronheiser, J., Korevaar, B. A., Sulima, O., & Rand, J. (2007). Silicon nanowire solar cells. *Applied physics letters*, 91(23), 233117.
- 70 Айвазов, А. А., Будагян, Б. Г., Вихров, С. П., & Попов, А. И. (1995). *Неупорядоченные полупроводники: учебное пособие*. М.: МЭИ.
- 71 Rakhshani, A. E. (1997). Electrodeposited CdTe—optical properties. *Journal of applied physics*, 81(12), 7988-7993.
- 72 Madelung, O. (Ed.). (2012). *Semiconductors: group IV elements and III-V compounds*. Springer Science & Business Media.
- 73 Прокопів В.В., Горічок, І.В., Пилипонюк М.С., Бойчук В.М., Матеїк Г.Д., Мазур Т.М. (2016). Енергії заміщення аніонів та катіонів у кадмій та цинк телуридах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 17(4). 504-506.

-
- 74 Turkevych, I., Grill, R., Franc, J., Belas, E., Höschl, P., & Moravec, P. (2002). High-temperature electron and hole mobility in CdTe. *Semiconductor science and technology*, 17(10), 1064.
- 75 Grill, R., Franc, J., Hoschl, P., Turkevych, I., Belas, E., Moravec, P., ... & Benz, K. W. (2002). High-temperature defect structure of Cd- and Te-rich CdTe. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 49(3), 1270-1274.
- 76 Корбутяк, Д. В., Крилюк, С. Г., Крюченко, Ю. В., & Вахняк, Н. Д. (2002). Особливості фотолюмінесценції компенсованих монокристалів CdTe:Cl. *Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка*, 37, 23-40.
- 77 Infante, H., & Gordillo, G. (2002). Effect of the CdCl₂ treatment on the morphology and structural properties of CdTe thin films deposited by the CSS method. *Surface Review and Letters*, 9(05n06), 1681-1685.
- 78 Huber, W., Fahrenbruch, A. L., Fortmann, C., & Bube, R. H. (1983). Grain boundary phenomena in *n*-type CdTe films grown by hot wall vacuum evaporation. *Journal of applied physics*, 54(7), 4038-4043.
- 79 Kasap, S. (2006). *Springer handbook of electronic and photonic materials*. Springer Science & Business Media.
- 80 Loferski, J. J. (1956). Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. *Journal of Applied Physics*, 27(7), 777-784.
- 81 Rothwarf, A., & Böer, K. W. (1975). Direct conversion of solar energy through photovoltaic cells. *Progress in Solid State Chemistry*, 10, 71-102.
- 82 Rogach, A. L., Franzl, T., Klar, T. A., Feldmann, J., Gaponik, N., Lesnyak, V., ... & Donegan, J. F. (2007). Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14628-14637.
- 83 Lovrić, J., Bazzi, H. S., Cuie, Y., Fortin, G. R., Winnik, F. M., & Maysinger, D. (2005). Differences in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting CdTe quantum dots. *Journal of Molecular Medicine*, 83(5), 377-385.
- 84 Bertoni, C., Gallardo, D., Dunn, S., Gaponik, N., & Eychmüller, A. (2007). Fabrication and characterization of red-emitting electroluminescent devices based on thiol-stabilized semiconductor nanocrystals. *Applied physics letters*, 90(3), 034107.

-
- 85 Jasieniak, J., MacDonald, B. I., Watkins, S. E., & Mulvaney, P. (2011). Solution-processed sintered nanocrystal solar cells via layer-by-layer assembly. *Nano letters*, 11(7), 2856-2864.
- 86 Morozova, N. K., Kuznetsov, V. A., & Fok, M. V. (1987). Zinc Sulfide: Preparation and Optical Properties.
- 87 Wiedemeier, H. (2006). Thermodynamic estimations of defect equilibria and vacancy concentrations in ZnS. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(10-11), 1717-1727.
- 88 Фочук, П. М., Панчук, О. Е., & Щербак, Л. П. (2004). Природа домінуючих точкових дефектів у кристалах CdTe: Область насичення Cd. *Фізика і хімія твердого тіла*, 5(1), 136-141.
- 89 Chern, S. S., Vyduyanath, H. R., & Kro, F. A. (1975). The defect structure of CdTe: Hall data. *Journal of solid state chemistry*, 14(1), 33-43.
- 90 Рудь, Ю. В., & Санін, К. В. (1971). Влияние давления пара кадмия на электропроводность кристаллов теллурида кадмия при высокой температуре. *Фізика и техника полупроводников*, 5(2), 284-292.
- 91 Smith, F. T. J. (1970). Electrically active point defects in cadmium telluride. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1(3), 617-621.
- 92 Wienecke, M., Berger, H., & Schenk, M. (1993). Native point defects in CdTe and its stability region. *Materials Science and Engineering: B*, 16(1-3), 219-222.
- 93 Prokopiv V., Horichok I., Mazur T., Matkivsky O., Turovska L. (2018). Thermoelectric materials based on samples of microdispersed PbTe and CdTe. *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018*. 01SPN57, 1-4.
- 94 Фреїк, Д. М., Прокопів, В. В., & Горічок, І. В. (2005). Термодинаміка власних точкових дефектів у бездомішковому кадмій телуриді. *Фізика і хімія твердого тіла*. 6(3). 481-485
- 95 Capper, P. (Ed.). (1994). *Properties of narrow gap cadmium-based compounds* (No. 10). Iet.
- 96 Махній, В. П., & Раранський, М. Д. (2002). *Точкові дефекти в алмазоподібних напівпровідниках*. Чернівці: Рута.

-
- 97 Махній, В. П., & Раранський, М. Д. (2003). *Фізико-хімічні основи методів створення та аналізу точкових дефектів у напівпровідниках*. Чернівці: Рута.
- 98 Shalimova, K. V. (1985). *Semiconductor physics*. Moscow, Energoatomizdat.
- 99 Махній, В. П., Бодюл, Г. І., Герман, І. І., & Павлюк, М. Ф. (2014). Вплив ізовалентних домішок Ва та Са на електричні властивості телуриду кадмію. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика, електроніка*, 3(1), 74-76.
- 100 Mathew, X., Arizmendi, J. R., Campos, J., Sebastian, P. J., Mathews, N. R., Jimenez, C. R., ... & Dhere, R. (2001). Shallow levels in the band gap of CdTe films deposited on metallic substrates. *Solar energy materials and solar cells*, 70(3), 379-393.
- 101 Chapnin, V. A. (1969). Electrical properties of cdte containing multiply charged acceptors. *Sov phys semiconductors*, 3(4), 481-484.
- 102 Agrinskaya, N. V., Arkadeva, E. N., & Matveev, O. A. (1970). Photoluminescence and absorption by vacancy-donor complexes in CdTe. *Sov Phys Semiconductors*, 4(2), 347-348.
- 103 Fistul, V. I. (1969) *Heavily doped semiconductors*. New York: Plenum.
- 104 Hsu, T. M., Jih, R. J., Lin, P. C., Ueng, H. Y., Hsu, Y. J., & Hwang, H. L. (1986). Oxygen doping in close-spaced-sublimed CdTe thin films for photovoltaic cells. *Journal of applied physics*, 59(10), 3607-3609.
- 105 Gu, J., Kitahara, T., Kawakami, K., & Sakaguchi, T. (1975). Ohmic contact and impurity conduction in P- doped CdTe. *Journal of Applied Physics*, 46(3), 1184-1185.
- 106 Razykov, T. M., Bosio, A., Romeo, N., Ergashev, B. A., Mavlonov, A. A., Usmonov, A. Y., & Esanov, S. A. (2019). Characterization of CdTe and CdS Films for Photoresistors. *Applied Solar Energy*, 55(1), 1-4.
- 107 Мурашкевич, А. Н., Жарский, И. М. (2010). *Теория и методы выращивания кристаллов*. Минск: БГТУ
- 108 Williams, B. L., Major, J. D., Bowen, L., Keuning, W., Creatore, M., & Durose, K. (2015). A comparative study of the effects of nontoxic chloride treatments on CdTe solar cell microstructure and stoichiometry. *Advanced Energy Materials*, 5(21), 1500554.

-
- 109 Al-Shibani, K. M. (2002). Effect of isothermal annealing on CdTe and the study of electrical properties of Au–CdTe Schottky barriers. *Physica B: Condensed Matter*, 322(3-4), 390-396.
- 110 Фреїк, Д.М., & Горічок, І. В. (2009). Термодинаміка точкових дефектів та їх вплив на фізико-хімічні властивості кристалів кадмій телуриду (огляд). *Precarpathian bulletin of the Shevchenko scientific society. Number*, 1(5), 104-127.
- 111 Rudolph, P., & Kiessling, F. M. (1988). The horizontal Bridgman method. *Crystal research and technology*, 23(10-11), 1207-1224.
- 112 Бочкин, О. И., Брук, В. А., & Никифорова-Денисова, С. Н. (1983). *Механическая обработка полупроводниковых материалов*. М: Высшая школа.
- 113 Прокопів, В. В. (2010). *Фізика і технологія тонких плівок. Том I. Технологія тонких плівок*. Івано-Франківськ.
- 114 Фреїк, Д. М., Соколов, О. Л., Ліщинський, І. М., & Биліна, І. С. (2012). Структуроутворення у тонких плівках кадмій телуриду на скляних та ситалових підкладках у методі «гарячої стінки». *Physics and chemistry of solid state*, 13(2), 389-398.
- 115 Салій, Я. П., Биліна, І. С., & Соколов, О. Л. (2016). Поверхневі наноструктури конденсату CdTe на склі та ситалі. *Журнал фізики та інженерії поверхні*, 1(1), 42-51.
- 116 Mazur, T. M., Makhniy, V. P., Prokopiv, V. V., & Slyotov, M. M. (2017). Thermal Annealing Effect on Optical Properties of the Cadmium Telluride Films. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 9(5). 05047.
- 117 Фреик, Д. М., Галушак, М. А., & Межиловская, Л. И. (1988). *Физика и технология полупроводниковых пленок*. К: Вища школа.
- 118 El-Eskandarany, M. S. (2020). *Mechanical Alloying: Energy Storage, Protective Coatings, and Medical Applications*. William Andrew.
- 119 Махровський, В. М., Дінжос, Р. В., & Лисенков, Е. А. (2019). *Рентгеноструктурний аналіз*. Миколаїв: Іліон.
- 120 Makhniy V.P., Mazur T.M., Berezovsky M.M., Kinzerska O.V., Prokopiv V.V. (2018). Hole Conductivity of Thin Layers of Cadmium Telluride with Li and Ca Impurities. *Physics and chemistry of solid state*, 19(4), 313-315.

-
- 121 Prokopiv, V. V., Kostyuk, O. B., Dzundza, B. S., Mazur, T. M., Turovska, L. V., Matkivskiy, O. M., & Deychakivskiy, M. V. (2019). Electrical properties of CdTe<Ca> thin layers. *Physics and Chemistry of Solid State*, 20(4), 372-375.
- 122 Патент України №136588 Мазур Т. М. Спосіб отримання шарів телуриду кадмію з дірковою провідністю №u2019 02327, МПК (2019.01) H01L 21/00; заявлено 11.03.2019, опубліковано 27.08.2019. Бюлетень №16.
- 123 Георгобиани, А.Н., Шейнкман, М.К. (1986). *Физика соединений АІІВvІ*. М.: Мир.
- 124 Куриленко, О. Д. (1974). *Краткий справочник по химии*. Киев: Наукова думка, 16-23.
- 125 Гавриленко, В. И., Грехов, А. М., Корбутяк, Д. В., & Литовченко, В. Г. (1987). *Оптические свойства полупроводников*. Киев: Наукова думка.
- ¹²⁶ Пасынков, В. В., & Сорокин, В. С. (2004). *Материалы электронной техники*. Лань.
- 127 Кулакова, И. И., Сотникова, Ю. А., ... & Хорошутин, А. В. *Методы оптической спектроскопии*. М.: МГУ.
- 128 Воробьев, Ю. В., Добровольский, В. Н., & Стриха, В. И. (1988). *Методы исследования полупроводников: Учебное пособие*. К: Вища школа.
- 129 Заказнов, Н. П., Кирюшин, С. И., & Кузичев, В. И. (1992). Теория оптических систем. М.: *Машиностроение*, 446.
- 130 Махний, В. П. (1991). Механизм образования гетероструктур при твердофазном замещении на основе соединений А2В6. *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы*, 27(3), 519-620.
- 131 Slyotov, M., & Slyotov, A. (2018). The sources of radiation in the short-wave range on the basis of II-VI heterolayers. *Informatyka, Automatyka, Pomiarы w Gospodarce i Ochronie Środowiska*, 8(4), 4-7.
- 132 Makhniy, V. P., Slyotov, M. M., Stets, E. V., Tkachenko, I. V., Gorley, V. V., & Horley, P. P. (2004). Application of modulation spectroscopy for determination of recombination center parameters. *Thin Solid Films*, 450(1), 222-225.
- 133 Георгобиани, А. Н., Грузинцев, А. Н., Озеров, Ю. В., & Тигиняну, И. М. (1985). Применение методов модуляционной спектроскопии для исследования дефектов в широкозонных полупроводниках. *Труды ФИАН*, 163, 39-100.

-
- 134 Friedrich, H. (1978). Optical method for the determination of the modulation depth of wavelength modulation spectrometers. *Exper. Tech. Phys.; dtsh.; DA*. 26(3). 275-284.
- 135 Паносян, Ж. Р. (1973). Излучательная рекомбинация в кристаллах теллурида кадмия. *Труды ФИАН СССР*, 68, 147.
- 136 Гавриленко, В. И., Грехов, А. М., Корбутяк, Д. В., & Литовченко, В. Г. (1987). *Оптические свойства полупроводников*. Киев: Наукова думка, 900.
- 137 Makhny, V. P., Arhilyuk, L. I., Gryvul, V. I., Melnyk, V. V., Slyotov, M. M., Sobistchanskiy, B. M., & Tkachenko, I. V. (2006). Prospects of using the wide bandgap II-VI compounds of in short-wave sensors. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 3(3), 30-34.
- 138 Pelant, I., & Valenta, J. (2012). *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Oxford University Press.
- 139 Mazur T.M., Makhniy V.P., Berezovsky M.M., Kinzerska O.V. (May, 2019). Analysis of methods of obtaining CdTe layers with preper-defective hole conductivity. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVII Freik International Conference ICPTTFN-XVII*, Ivano-Frankivsk, Ukraine. 159.
- 140 Дегода, В.Я. (2014). Комплексна установка для досліджень люмінесценції та провідності кристалофосфорів. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка", Електроніка*, 798.
- 141 Dzundza, B., Kostyuk, O., & Mazur, T. (2019, April). Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures. In *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, 635-639.
- 142 Кучис, Е. В. (1974). *Методы исследования эффекта Холла*. Сов. радио.
- 143 Prokopiv, V. V., Dzundza, B. S., Sharyn, S. V., Mazur, T. M., Turovska, L. V., & Matkivskyi, O. M. (2020). Electrical Properties of Cadmium Telluride Thin Films Doped with Calcium and Lithium. *Physics and Chemistry of Solid State*, 21(2), 232-237.
- 144 Dunets, R., Dzundza, B., Deichakivskyi, M., Mandzyuk, V., Terletsky, A., & Poplavskyi, O. (2020). Methods of Computer Tools Development for Measuring and

Analysis of Electrical Properties of Semiconductor Films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(9), 103.

145 Mazur, M.P. Dzundza, B.S. Mazur, T.M.V.V. Prokopiv, V.V. (2019). Automated Complex for Research of Semiconductor Materials of Solar Power of the Second Generation. *III International Scientific-Technical Conference Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering. Kielce (Poland, Ukraine, Croatia, Slovakia)*.

146 Dzundza, B. S., Prokopiv, V. V., Mazur, T. M., & Yurchyshyn, L. D. (2018). Automation of measurements of photoelectric parameters of high-impedance semiconductor films. *Physics and Chemistry of Solid State*, 19(4), 363-367.

147 Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Turovska L.V., Yavorskyi Ya. S. (2019). Automated complex for research of semiconductor materials of solar power of the second generation. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVII Freik International Conference ICPTTFN-XVII*, Ivano-Frankivsk, Ukraine.

148 Ормонт Б.Ф. (1968). *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. М: Высшая школа. 488 с.

149 Корбутяк, Д. В., Мельничук, С. В., & Ткачук, П. М. (1999). Домішково-дефектна структура CdTe: Cl-матеріалу для детекторів іонізуючого випромінювання (Огляд). *Укр. фіз. журн.*, 44(6), 730-737.

150 Phillips, J. C. (1973). *Bonds and Bands in Semiconductors*. Acade. Press, New York.

151 Huheey, J. E., Keiter, E. A., & Keiter, R. L. (1993). *Principles and applications of inorganic chemistry*. New York: Harper Collins.

152 Wu, X., Asher, S., Levi, D. H., King, D. E., Yan, Y., Gessert, T. A., & Sheldon, P. (2001). Interdiffusion of CdS and Zn₂SnO₄ layers and its application in CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 89(8), 4564-4569.

153 Myers, T. H., Edwards, S. W., & Schetzina, J. F. (1981). Optical properties of polycrystalline CdTe films. *Journal of Applied Physics*, 52(6), 4231-4237.

154 Kalita, P. K., Sarma, B. K., & Das, H. L. (2000). Photoresponse of thermally evaporated CdTe and ZnTe thin films. *Indian Journal of Physics. Part A*, 74(6), 559-562.

-
- 155 El-Kadry, N., Ahmed, M. F., & Hady, K. A. (1996). Effect of deposition parameters on the optical absorption in thermally evaporated cadmium telluride thin films. *Thin Solid Films*, 274(1-2), 120-127.
- 156 Ashour, A., El-Kadry, N., Ebid, M. R., Farghal, M., & Ramadan, A. A. (1996). The electrical properties of CdTe films of different preparation conditions in correlation with microstructure changes. *Thin solid films*, 279(1-2), 242-247.
- 157 Kalita, P. K. (2003). Temperature dependence of dc photoconductivity in CdTe thin films. *Pramana*, 60(6), 1247-1257.
- 158 Maliarska Ivanna, Mazur Tetiana, Turovska Liliia, Prokopiv Volodymyr. (VI, 2018). Investigation of defect formation in thin films of cadmium telluride. *XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*. Rzeszow, Polska. 20.
- 159 Mazur T., Prokopiv V., Turovska L. Quasi-chemistry of owned point defects in thin films of cadmium telluride. *XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11): materials of conf.* (Ivano-Frankivsk, 21 - 25 May 2018). Ivano-Frankivsk, 2018. P. 48.
- 160 Mazur, T., Prokopiv, V., & Turovska, L. (2018). Quasi-chemistry of intrinsic point defects in cadmium telluride thin films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 671(1), 85-89.
- 161 Mazur T.M. (May, 2019). Quasi-chemistry of owned point defects in thin films of cadmium telluride. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVII Freik International Conference ICPTTFN-XVII*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 82.
- 162 Мазур, Т. М., Прокопів, В. В., Горічок, І. В., & Туровська, Л. В. (2018). Квазіхімічна модель власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду. *Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка, НМІТФ-2018*, 94.
- 163 Прокопів В., Никируй Л., Мазур Т., Яворський Р., Малярська І.. (листопад, 2017). Механізми формування дефектної підсистеми у парофазних конденсатах кадмій телуриду. *II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017*. Дніпро, Україна.

-
- 164 Прокопів В.В., Горічок І.В., Писклинець У.М. (2009). Константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe. *Український хімічний журнал*. 75(6). 77-80
- 165 Мазур Тетяна, Прокопів Володимир, Туровська Лілія. (травень – червень, 2018). Квазіхімічний метод розрахунку власних точкових дефектів у тонких плівках телуриду кадмію. “*Сенсорна електроніка та мікросистемні технології*”, СЕМСТ-8. Одеса. 157.
- 166 Gavrilenko, V. I., Grekhov, A. M., Korbutyak, D. V., & Litovchenko, V. G. (1987). *Optical properties of semiconductors. Directory*. Kyiv: Naukova Dumka.
- 167 Mazur T.M., Makhniy V.P., Prokopiv V.V., Slyotov M.M. (May, 2017). Effect of Thermal Annealing on the Optical Properties of Thin Films of Cadmium Telluride. *International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, ICPTTFN-XVI*. Ivano-Frankivsk, 125.
- 168 Poole Jr, C. P., & Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons.
- 169 Gorley, P. N., Demych, M. V., Makhniy, V. P., Svyantek, Z., Yljanitzkij, K. S., & Tsyah, R. (1999). *Naukovy Visnyk Chernivetskogo Universitetu: Fizyka. Elektronika*, 63, 82.
- 170 Mazur T.M., Prokopiv V.V., Slyotov M.M., Slyotov O.M. (серпень, 2018). Properties of fuels and quantum-dimensional structures based on CdTe. *6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018*. Київ. 728.
- 171 Мазур Т.М., Прокопів В.В., Сльотов М.М., Сльотов О.М. (листопад, 2018). Властивості плівок та квантово-розмірних структур на основі CdTe. *III Всеукраїнська науково-практична конференція “Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем” MEICS-2018*. Дніпро, Україна. 21-23.
- 172 Прокопів В.В., Мазур Т.М., Гасюк І.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Яворський Я.С. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe. *VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8)*, Ужгород, 2-4 жовтня 2018р., ст. 412-413.

-
- 173 Mott, N. F., & Davis, E. A. (2012). *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford university press.
- 174 Hauert, R. (1991). Interface analysis for problem solving in industry and research. *Thin solid films*, 206(1-2), 323-326.
- 175 Sebastian, P. J. (1992). The electrical properties of vacuum-evaporated stoichiometric and non-stoichiometric CdTe thin films for opto-electronic applications. *Thin Solid Films*, 221(1-2), 233-238.
- 176 Prokopiv, V. V., Kostyuk, O. B., Dzundza, B. S., Mazur, T. M., Turovska, L. V., Matkivskyi, O. M., & Deychakivskyi, M. V. (2019). Electrical properties of CdTe<Ca> thin layers. *Physics and Chemistry of Solid State*, 20(4), 372-375.
- 177 Гременок, В. Ф., М. С. Тиванов, and В. Б. Залесский. (2007). *Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов*. Минск: Изд. Центр БГУ.
- 178 Duenow, J. N., Burst, J. M., Albin, D. S., Kuciauskas, D., Johnston, S. W., Reedy, R. C., & Metzger, W. K. (2014). Single-crystal CdTe solar cells with Voc greater than 900 mV. *Applied Physics Letters*, 105(5), 053903.
- 179 Reese, M. O., Perkins, C. L., Burst, J. M., Farrell, S., Barnes, T. M., Johnston, S. W., ... & Metzger, W. K. (2015). Intrinsic surface passivation of CdTe. *Journal of Applied Physics*, 118(15), 155305.
- 180 Makhniy, V. P., Berezovskiy, M. M., Kinzerska, O. V., Mazur, M. P., Mazur, T. M., & Prokopiv, V. V. (2019). Prospects of using surface and barrier CdTe-diodes in solar energy. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 16(2), 32-42.
- 181 Махний, В. П. (2007). Влияние термического отжига на физические свойства поверхностных слоев монокристаллического теллурида кадмия. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (2), 108-112.
- 182 Makhniy, V. P., Mazur, T. M., Berezovsky, M. M., Kinzerska, O. V., & Prokopiv, V. V. (2018). Hole Conductivity of Thin Layers of Cadmium Telluride with Li and Ca Impurities. *Physics and Chemistry of Solid State*, 19(4), 313-315.
- 183 Mazur T., Slyotov M., Kinzerska O., Prokopiv V. (August, 2020). Optical properties of CdTe doped Li. *8th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials"*, NANO-2020. L'viv, Ukraine
- 184 Prokopiv V., Mazur T., Dzundza B., Matkivskyi O. (February, 2020). Electrical properties of thin layers of CdTe obtained by chemical obtained alloying with calcium

ions. *IV International Scientific-Technical Conference Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering*. Kielce, (Poland, Ukraine, Croatia, Slovakia, Sweden, USA). II. 141

185 Фреїк, Д.М., Чобанюк, В.М., Возняк, О.М., Горічок, І.В., Паращук, Т.О., & Бардашевська, С.Д. (2011). Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. III. Енергетичні рівні точкових дефектів у цинк, кадмій і плюмбум телуридах (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*, 12(4), 834-848.

186 Makhniy, V.P. (2014). *Physics and chemistry of point defects in semiconductors*. Chernivtsi: CHNU.

187 Mazur T., Dzundza B., Prokopiv V. (June, 2020). *Electrical properties of thin films CdTe doped Ca and Li. "XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials", ICEPOM-12*. 34.

188 Freik D., Turovska L. (2013). Point Defects and Physico-Chemical Properties of Crystals in Pb-Bi-Te System. *Chemistry and Chemical Technology*. 7(4), 375

189 Lisniak, S.S. (1992). Crystal-chemical model of research in solid state chemistry. *Inorganic Materials*, 29(9), 1913-1917.

190 Prokopiv, V. V., Dzundza, B. S., Sharyn, S. V., Mazur, T. M., Turovska, L. V., & Matkivskyi, O. M. (2020). Електричні властивості тонких плівок кадмій телуриду легованих кальцієм та літієм. *Physics and Chemistry of Solid State*, 21(2), 232-237.

191 Ostheimer, V., Lany, S., Hamann, J., Wolf, H., Wichert, T., & ISOLDE Collaboration. (2003). Defect interactions of group-I elements in cubic II-VI compounds. *Physical Review B*, 68(23), 235206.

192 Berding, M. A., Sher, A., & Van Schilfgaarde, M. (1998). Lithium, sodium, and copper in Hg 0.78 Cd 0.22 Te and CdTe-based substrates. *Journal of Electronic Materials*, 27(6), 573-578.

193 Фаренбрух, А., & Бьюб, Р. (1987). *Солнечные элементы: Теория и эксперимент*. М.: Энергоатомиздат, 2.

194 Рыжиков, В. Д. (1989). *Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A_2B_6 . Получение, свойства, применение*. М.: НИИТЭХИМ.

195 Горлей, П. М., Демич, М. В., Махній, В. П., Ульяницький, К. С., & Цях, Р. (1999). Фотоелектричні властивості контактів метал-телурид кадмію з

модифікованою поверхнею. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика, електроніка*, (63), 82-84.

196 Дмитриев, Ю. Н., Рыжиков, В. Д., & Гальчинецкий, Л. П. (1990). *Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений A_2B_6* . Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1.

197 Демич, М. В., Литвин, О. С., Махній, В. П., Прокопенко, І. В., & Стець, О. В. (2001). Фізичні властивості шарів CdTe. *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика, електроніка*, (102), 36-38.

198 Анисимова, И. Д., Викулин, И. М., Зайтов, Ф. А., & Курмашев, Ш. Д. (1984). *Полупроводниковые фотоприемники: Ультрафиолетовый, видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра*. М.: Радио и связь.

199 Contreras-Puente, G., Vigil-Galán, O., Vidal-Larramendi, J., Cruz-Gandarilla, F., Hesiquio-Garduño, M., Aguilar-Hernández, J., & Cruz-Orea, A. (2001). Influence of the growth conditions in the properties of the CdTe thin films deposited by CSVT. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 50-53.

200 Rejón, V., Riech, I. A., & Pena, J. L. (2013). Study of CdS/CdTe solar cells activated with an oxygen-CHClF₂ gas mixture. *Solar energy*, 95, 319-324.

201 Flores, M. A., Orellana, W., & Menéndez-Proupin, E. (2016). First-principles DFT+ G W study of oxygen-doped CdTe. *Physical Review B*, 93(18), 184103.

202 Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Салій Я.П. (2006). Моделі процесів відпалу полікристалічних плівок телуриду свинцю. *Фізика і хімія твердого тіла*. 7(1). 45-49.

203 V. Prokopiv, T. Mazur, B. Dzundza, O. Matkivskyi Electrical properties of thin layers of CdTe obtained by chemical obtained alloying with calcium ions IV International Scientific-Technical Conference Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering 6-8 February 2020, Kielce, (Poland, Ukraine, Croatia, Slovakia, Sweden, USA) Part II p.141

204 Mazur T.M. , Mazur M.P., Makhniy V.P., Berezovskiy M.M., Kinzerska O.V., Slyotov M.M. (August, 2019). Optical properties of cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure. *7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019*. Lviv, Ukraine. 452.

-
- 205 Klug, Harold P., and Leroy E. Alexander. (1974). *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley VCH.
- 206 Shaaban, Essam R., N. Afify, and Atef El-Taher. (2009). Effect of film thickness on microstructure parameters and optical constants of CdTe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 482.1-2, 400-404.
- 207 Kastner, Marc. (1972). Bonding bands, lone-pair bands, and impurity states in chalcogenide semiconductors. *Physical Review Letters*, 28.6, 355.
- 208 Baban, Cristian, and G. I. Rusu. (2003). On the structural and optical characteristics of CdSe thin films." *Applied surface science*, 211.1-4, 6-12.
- 209 Yu, Zhonghai, et al. (1995). Interpretation of near-band-edge photoreflectance spectra from CdTe. *Physical Review B* 51.19, 13789.
- 210 Mazur, T., Slyotov, M., Mazur, M., Prokopiv, V., Kinzerska, O., & Slyotov, O. (2021). Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure. *Materials Today: Proceedings*. 35(4).
- 211 Delerue, C. J., Lannoo, M. (2013). *Nanostructures: theory and modeling*. Springer Science & Business Media.
- 212 Dwivedi, D. K., Shankar, D., & Dubey, M. (2010). Synthesis, structural and optical characterization of CdS nanoparticles. *Journal of Ovonic Research*, 6(1), 57-62.
- 213 Lee, J. H., Yi, J. S., Yang, K. J., Park, J. H., & Oh, R. D. (2003). Electrical and optical properties of boron doped CdS thin films prepared by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 431, 344-348.
- 214 Kamble, V. K., & Pujari, V. B. (2015). Electrical and micro-structural properties of cadmium chalcogenides: A comparative study. *Int. J. Emerg. Technol. Appl. Eng*, 5, 172-176.
- 215 Masumdar, E. U., Deshmukh, L. P., Mane, S. H., Karande, V. S., Pujari, V. B., & Bhosale, P. N. (2003). CdSe: Sb electrode for photoelectrochemical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 14(1), 43-48.
- 216 Kamble, V.K., Pujari, V.B. (2016). Cadmium Chalcogenide Thin Films: Deposition by Chemical Bath and their Characteristic Properties. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 5(3), 116-120.

-
- 217 Аверкиев, Н. С., Казакова, Л. П., Лебедев, Э. А., Рудь, Ю. В., Смирнов, А. Н., & Смирнова, Н. Н. (2000). Оптические и электрические свойства пористого арсенида галлия. *Физ. техн. полупров.*, 34(8), 757-761.
- 218 Gribkovskii, V. P. (1975). *Theory of light absorption and emission in semiconductors*. Minsk: Izdatel Nauka i Tekhnika.
- 219 Mazur T., Mazur M. (February, 2020). Use of *n*-CdTe Single-crystal substrates in solar power engineering. *IV International Scientific-Technical Conference. Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering*. Kielce, (Poland, Ukraine, Croatia, Slovakia, Sweden, USA). Part II. 131
- 220 Vorobyov, Y. V., Dobrovolsky, V. I., & Strikha, V. I. (1988). *Semiconductor research methods*. Kiev: Vyshcha Shkola.
- 221 Mazur T., Slyotov M., Prokopiv V. (September, 2020). Optical properties of thin films CdTe doped Ca. *1st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring», N&N-2020*. L'viv, Ukraine.
- 222 Prokopiv, V. V., Mazur, T. M., Slyotov, M. M., Mazur, M. P., Kinzerska, O. V., & Slyotov, O. M. (2020). Optical properties of CdTe doped Ca. *Physics and Chemistry of Solid State*, 21(1), 52-56.
- 223 Makhniy, V. P., Berezovskiy, M. M., & Kinzerska, O. V. (2019). Defect formation mechanisms of zinc selenide layers doped by isovalent impurities of the II group. *Telecommunications and Radio Engineering*, 78(8).
- 224 Fox, M. (2010). *Optical Properties of Solids*, New York.
- 225 Махний В.П., Барасюк Я.Н., Склярчук В.М. (1997). Детектор рентгеновского излучения на основе гетероперехода сульфид-теллурид кадмия. *ПТЭ*. 2. 115-117.
- 226 Грибковский, В. П. (1975). *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках*. Минск: Наука и техн.
- 227 Makhniy, V. P., Slyotov, M. M., & Skrypnyk, N. V. (2009). Peculiar optical properties of modified surface of monocrystalline cadmium telluride. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 10(1), 54-60.
- 228 Pool, Ch. Jr., Owens, F. (2006). *Nanotechnologies*, Tekhnosfera, Moscow.
- 229 Madelung, O. (2004). *Semiconductors: data handbook*. Springer Science & Business Media.

-
- 230 Makhnii V.P., Mazur M.P., Mazur T.M., Prokopiv V.V. (February, 2019). Prospects of using surface-barrier CdTe-diodes in solar energy. *III International Scientific-Technical Conference Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering*. Kielce (Poland, Ukraine, Croatia, Slovakia). 34.
- 231 Makhniy, V. P. (2006). The effect of thermal annealing on the physical properties of the surface layers of single-crystal cadmium telluride. *Surface. X-ray, synchronous and neutron studies*, 5, 93-97.
- 232 Makhniy V. P., Skrypnyk M. V. (2008). Thanks to contact metal-*n*-CdTe. Patent of Ukraine for the cinnamon model UA №31891 etc. from 25.04.2008.
- 233 Horley, P., Vorobiev, Y. V., Makhniy, V. P., & Sklyarchuk, V. M. (2016). Optoelectronic properties of Ni–GaP diodes with a modified surface. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 83, 227-231.
- 234 Zi, S. M. (1984). *Semiconductor devices physics*. M.: Mir, 1.
- 235 Makhniy, V. P., Mel'nyk, V. V., Sletov, M. M., Gorley, P. N., Horley, P. P., & Zhang, X. (2006, January). Optical properties of cadmium sulfide with quantum-scale surface structure. In *ICO20: Materials and Nanostructures, International Society for Optics and Photonics*, 6029, 60291B.

ДОДАТОК

Перелік публікацій за темою дисертації

1. Parashchuk T.O., Zagorodnyuk A.V., Nykyruy L.I., Volochanska B.P., Mazur T.M. Thermodynamic parameters of lead sulfide crystals in the cubic phase. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University*. 2016. Vol. 3, No 1. P. 15-22. DOI: 10.15330/jpnu.3.1.15-22. (фахове видання)
2. Прокопів В.В., Горічок, І.В., Пилипонюк М.С., Бойчук В.М., Матеїк Г.Д., Мазур Т.М. Енергії заміщення аніонів та катіонів у кадмій та цинк телуридах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 4. С. 504-506. DOI: 10.15330/pcss.17.4.504-506. (фахове видання)
3. Mazur T.M., Makhniy V.P., Prokopiv V.V., Slyotov M.M. Thermal annealing effect on optical properties of the cadmium telluride films. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No 5. P. 05047. DOI: [http://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05047](http://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05047). (фахове видання, Scopus).
4. Prokopiv V.V., Nykyruy L.I., Voznyak O.M., Dzundza B.S., Horichok I.V., Yavorskyi Ya.S., Matkivskyi O.M., Mazur T.M. The Thermoelectric Solar Generator. *Physics and chemistry of solid state*. 2017. Vol. 18, No 3. P. 372-376. DOI: 10.15330/pcss.18.3.372-375. (фахове видання, WoS).
5. Makhniy V.P., Mazur T.M., Berezovsky M.M., Kinzerska O.V., Prokopiv V.V. Hole Conductivity of Thin Layers of Cadmium Telluride with Li and Ca Impurities. *Physics and chemistry of solid state*. 2018. Vol. 19, No 4. P. 313-315. DOI: 10.15330/pcss.19.4.313-315. (фахове видання, WoS).
6. Mazur T., Prokopiv V., Turovska L. Quasi-chemistry of intrinsic point defects in cadmium telluride thin films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. 671(1). P. 85-89. DOI: 10.1080/15421406.2018.1542088. (Scopus).
7. Prokopiv V.V., Kostyuk O.B., Dzundza B.S., Mazur T.M., Turovska L.V., Matkivskyi O.M., Deychakivskyi M.V. Electrical properties of CdTe<Ca> thin layers. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. Vol. 20, No 4. P. 372-375. DOI: 10.15330/pcss.20.4.372-375. (фахове видання, WoS).
8. Dzundza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Yurchyshyn L.D. Automation of measurements of photoelectric parameters of high-impedance semiconductor films.

- Physics and chemistry of solid state*. 2018. Vol. 19, No 4. P. 363-367. DOI: 10.15330/pcss.19.4.363-367. (фахове видання, WoS).
9. Mazur M.P., Dzundza B.S., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Method of research of photoelectric parameters of high impedance semiconductor films. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2019. Vol. 3, No. 1. P. 30-36.
10. Makhniy V. P., Berezovskiy M. M., Kinzerska O. V., Mazur M. P., Mazur T. M., Prokopiv V. V. Prospects of using surface and barrier CdTe-diodes in solar energy. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. 2019. Vol. 16, No. 2. P. 32-42. DOI: 10.18524/1815-7459.2019.2.171227. (фахове видання).
11. Mazur T.M., Prokopiv V.V., Slyotov M.M., Mazur M.P., Kinzerska O.V., Slyotov O.M. Optical properties of CdTe doped Ca. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, No. 1. P. 52-56. DOI: 10.15330/pcss.21.1.52-56. (фахове видання, Scopus, WoS).
12. Prokopiv V.V., Dzundza B.S., Sharyn S.V., Mazur T.M., Turovska L.V., Matkivskiy O.M. Electrical Properties of Cadmium Telluride Thin Films Doped with Calcium and Lithium. *Physics and chemistry of solid state*. 2020. Vol. 21, No. 2. P. 232-237. DOI: 10.15330/pcss.21.2.232-237. (фахове видання, Scopus, WoS).

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

13. Prokopiv V., Horichok I., Mazur T., Matkivsky O., Turovska L. Thermoelectric materials based on samples of microdispersed PbTe and CdTe. *Proceedings of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP - 2018)* (Zatoka, Odesa Region, 9-14 September 2018). Zatoka, Odesa Region, 2018. P. 01SPN57-1 - 01SPN57-4. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915357 (Scopus, WoS).
14. Dzundza, B., Kostyuk, O., & Mazur, T. Software and Hardware Complex for Study of Photoelectric Properties of Semiconductor Structures. *2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)* (Kyiv, 16-18 April 2019). Kyiv, 2019. P. 635-639. IEEE DOI: 10.1109/ELNANO.2019.8783544 (Scopus).
15. Mazur T., Slyotov M., Mazur M., Prokopiv V., Kinzerska O., Slyotov O. Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure. *Materials*

- Today: Proceedings.* 2021. Vol. 35, No. 4. P. 621-625. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.12.112. (Scopus, WoS).
16. Прокопів В.В., Межиловська Л.Й., Мазур М.П., Мазур Т.М. Точкові дефекти та термоелектричні властивості плюмбум телуриду, легованого сріблом. *Міжнародна науково-практична конференція «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації»*: матеріали конф. (Івано-Франківськ, 22-25 березня 2017 р.). Івано-Франківськ, 2017, С. 256-257.
 17. Prokopiv V.V., Horichok I.V., Turovska L.V., Mazur T.M. Point Defects of Silver Doped Lead Telluride. *XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 169.
 18. Mazur T.M., Makhniy V.P., Prokopiv V.V., Slyotov M.M. Effect of Thermal Annealing on the Optical Properties of Thin Films of Cadmium Telluride. *XVI International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 125.
 19. Прокопів В., Никируй Л., Мазур Т., Яворський Р., Малярська І. Механізми формування дефектної підсистеми у парофазних конденсатах кадмій телуриду. *II Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2017*: матеріали конф. (Дніпро, 22-24 листопада 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 299-300.
 20. Мазур Т.М., Прокопів В.В., Горічок І.В., Туровська Л.В. Квазіхімічна модель власних точкових дефектів у кристалах кадмій телуриду. *V Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка»*: матеріали конф. (Кременчук, 17-19 травня 2018 р.). Кременчук, 2018. С. 94-95.
 21. Mazur T., Prokopiv V., Turovska L. Quasi-chemistry of owned point defects in thin films of cadmium telluride. *XI International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11)*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 21 - 25 May 2018). Ivano-Frankivsk, 2018. P. 48.

22. Мазур Т., Прокопів В., Туровська Л. Квазіхімічний метод розрахунку власних точкових дефектів у тонких плівках телуриду кадмію. *8-ма Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-8)*: матеріали конф. (Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р.). Одеса, 2018. С. 157.
23. Maliarska I., Mazur T., Turovska L., Prokopiv V. Investigation of defect formation in thin films of cadmium telluride. *XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków*: materials of conf. (Rzeszow, Poland, 7-8 VI 2018). Rzeszow, Poland, 2018. P. 20.
24. Mazur T.M., Prokopiv V.V., Slyotov M.M., Slyotov O.M. Properties of fuels and quantum-dimensional structures based on CdTe. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018)"*: materials of conf. (Kyiv, 27-30 August 2018). Kyiv, 2018. P. 728.
25. Прокопів В.В., Мазур Т.М., Гасюк І.М., Дзундза Б.С., Костюк О.Б., Яворський Я.С. Електричні властивості полікристалічних плівок CdTe. *“VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників” (УНКФН-8)*: матеріали конф. (Ужгород, 2-4 жовтня 2018 р.). Ужгород, 2018. С. 412-413.
26. Мазур Т.М., Прокопів В.В., Дзундза Б.С., Туровська Л.В. Точкові дефекти у тонких плівках CdTe. *V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи»*: матеріали конф. (Луцьк, 25-26 жовтня 2018 р.). Луцьк, 2018. С.42-43.
27. Мазур Т.М., Прокопів В.В., Сльотов М.М., Сльотов О.М. Властивості плівок та квантово-розмірних структур на основі CdTe. *III Всеукраїнська науково-практична конференція “Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем” MEICS-2018*: матеріали конф. (Дніпро, 21-23 листопада 2018 р.). Дніпро, 2018. С. 211-212.
28. Mazur M.P., Dzundza B.S., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Automated complex for research of semiconductor materials of solar power of the second generation. *III International Scientific-Technical Conference “Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering”*: materials of conf. (Kielce, Poland, 7-9 February 2019). Kielce, Poland, 2019. P. 33.

29. Makhnii V.P., Mazur M.P., Mazur T.M., Prokopiv V.V. Prospects of using surface-barrier CdTe-diodes in solar energy. *III International Scientific-Technical Conference "Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering"*: materials of conf. (Kielce, Poland, 7-9 February 2019). Kielce, Poland, 2019. P. 34.
30. Mazur T.M. Own Point Defects in Cadmium Telluride Thin Films. *XVII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems"*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 82.
31. Mazur T.M., Makhniy V.P., Berezovsky M.M., Kinzerska O.V., Mazur M.P. Analysis of Methods of Obtaining CdTe Layers with Preper-Defective Hole Conductivity. *XVII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems"*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 159.
32. Dzungza B.S., Prokopiv V.V., Mazur T.M., Turovska L.V., Yavorskyi Ya. S. Photosensitivity of Polycrystalline Films of Cadmium Telluride. *XVII International Freik Conference "Physics and Technology of thin films and Nanosystems"*: materials of conf. (Ivano-Frankivsk, 20-25 May 2019). Ivano-Frankivsk, 2019. P. 241.
33. Mazur T.M., Mazur M.P., Makhniy V.P., Berezovskiy M.M., Kinzerska O.V., Slyotov M.M. Optical properties of cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019)"*: materials of conf. (Lviv, 27-30 August 2019). Lviv, 2019. P. 452.
34. Мазур Т., Мазур М. Тонкоплівкові гетероструктури CdTe в сонячній енергетиці. *IV Всеукраїнська науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" MEICS-2019*: матеріали конф. (Дніпро, 27-29 листопада 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 225-227.
35. Mazur T., Mazur M. Use of *n*-CdTe Single-crystal substrates in solar power engineering. *IV International Scientific-Technical Conference "Actual problems of*

- renewable power engineering, construction and environmental engineering*”: materials of conf. (Kielce, Poland, 6-8 February 2020). Kielce, Poland, 2020. P. 131.
36. Prokopiv V., Mazur T., Dzundza B., Matkivskyi O. Electrical properties of thin layers of CdTe obtained by chemical obtained alloying with calcium ions. *IV International Scientific-Technical Conference “Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering”*: materials of conf. (Kielce, Poland, 6-8 February 2020). Kielce, Poland, 2020. P. 141.
37. Mazur T., Dzundza B., Prokopiv V. Electrical properties of thin films CdTe doped Ca and Li. *XII International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-12)*: materials of conf. (Kamianets-Podilskyi, 1-5 June 2020). Kamianets-Podilskyi, 2020. P. 61.
38. Mazur T., Slyotov M., Kinzerska O., Prokopiv V. Optical properties of CdTe doped Li. *The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)”*: materials of conf. (Lviv, 26-29 August 2020). Lviv, 2020. P. 392.
39. Mazur T., Slyotov M., Prokopiv V. Optical properties of thin films CdTe doped Ca. *1st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020)*: materials of conf. (Lviv, 20-23 September 2020). Lviv, 2020. P. 18.

Патент

40. Спосіб отримання шарів телуриду кадмію з дірковою провідністю: Заявн.: Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Україна. № u 2019 02327; заявл. 11.03.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16/2019. 2 с.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- XVI, XVII International Freik Conference « Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» – ICPTTFN-XVII (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017, 2019).
- Міжнародній науково-практичній конференції «ЕКОГЕОФОРУМ-2017. Актуальні проблеми та інновації» - 22-25 березня 2017 р, Івано-Франківськ, Україна.

- II, III, IV Всеукраїнській науково-практичній конференції “Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем” (MEICS, 2017, 2018, 2019, Дніпро, Україна).
- 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2018 (Затока, Україна).
- V Міжнародній науково-практичній конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук, Україна, 2018).
- XI, XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" ().International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEROM 2018, 2020, Івано-Франківськ, Кам’янець-Подільський, Україна).
- Міжнародній науковій конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-8) (Одеса, Україна, 2018).
- XIII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków (Rzeszow, Poland, 2018).
- VIII Українській науковій конференції з фізики напівпровідників” (УНКФН-8) (Ужгород, Україна, 2018).
- V Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, Україна, 2018).
- 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) (Київ, Україна, 2019).
- III, IV International Scientific-Technical Conference Actual problems of renewable power engineering, construction and environmental engineering (Kielce, 2019, 2020 Poland).
- 6th, 7th, 8th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO 2018, 2019, 2020 Київ, Львів, Україна).
- 1st International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring» (N&N-2020) (Львів, Україна, 2020).
- Засідання кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (протокол № 3 від 23 лютого 2021 р.).