

УДК 537.311.322,538.9
УККП
№ держреєстрації № 0121U109556
Інв. №

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

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р. фіз.-мат. наук, професор

_____ А. М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Полікристалічні плівки CdZnTeSe та CdMnTeSe для створення активної зони
детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання нового покоління

**ОТРИМАННЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ І ПІСЛЯРОСТОВА
ОБРОБКА ШАРІВ CdZnTeSe ТА CdMnTeSe
(проміжний)**

Керівник НДР
канд. фіз.-мат. наук, старш. дослідник

Д. І. Курбатов

2021

Рукопис закінчено 21 грудня 2021 р.

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 23 грудня 2021 р. № 7

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: канд. фіз.-мат. наук, старш. дослідник	(2021.21.12)	Д. І. Курбатов (вступ, висновки, розділи 1, 3)
канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.	(2021.21.12)	О. В. Д'яченко (розділи 1, 2, оформлення)
канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.	(2021.21.12)	А. В. Шамардін (розділи 2, 3)
канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб.	(2021.21.12)	Я. В. Знаменщиков (розділи 1, 2, 3)
мол. наук. співроб.	(2021.21.12)	М. В. Пащенко (розділ 2, 3)
мол. наук. співроб.	(2021.21.12)	О. К. Кононов (розділ 2, 3)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 49 с., 16 рис., 8 табл., 72 джерела.

ВАКУУМНЕ ТЕРМІЧНЕ ВИПАРОВУВАННЯ, ВІДПАЛЮВАННЯ, ДЕТЕКТОРИ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ, ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, ОПТИМІЗАЦІЯ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, СПОЛУКА CdMnTeSe, СПОЛУКА CdZnTeSe, СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ, ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- і фазоутворення, електрофізичні, оптичні властивості та елементний склад у полікристалічних плівках CdZnTeSe та CdMnTeSe, а також функціональні елементи детекторів іонізуючого випромінювання на їх основі.

Предметом дослідження є фазовий склад, структурні, субструктурні, оптичні, електричні властивості і елементний склад плівок CdZnTeSe та CdMnTeSe; фоточутливість і робочі характеристики модельних зразків детекторів іонізуючого випромінювання на основі CdZnTeSe та CdMnTeSe.

Основна мета проекту полягає у створенні функціональних елементів детекторів іонізуючого випромінювання на основі полікристалічних плівок чотирикомпонентних твердих розчинів напівпровідникових сполук, зокрема CdZnTeSe та CdMnTeSe, відносно недорогим методом вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- модернізація технології осадження полікристалічних плівок методом вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі, зокрема для більш точного контролю параметрів при вирощуванні плівок, шляхом створення електронної системи моніторингу та керування технологічними режимами вирощування;

- визначити умови вирощування полікристалічних плівок методом вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі та розробити

оптимальну технологію регулювання їх хімічного складу, у т.ч. шляхом вибору відповідних компонентів вихідної шихти;

- з метою покращення властивостей отриманих плівок, розробити методики післяростового термічного та лазерного відпалів;

- дослідити морфологічні, структурні, субструктурні, оптичні, електрофізичні властивості та елементний склад отриманих полікристалічних шарів в залежності від умов їх отримання та відпалів, встановити зв'язок між ними;

- провести числове моделювання характеристик і оптимізації параметрів приладової структури прототипів детекторів іонізуючого випромінювання на базі плівок CdZnTeSe та CdMnTeSe, у т.ч. із створенням спеціалізованої 3D-моделі детекторних структур;

- за результатами проведених комплексних досліджень та враховуючи результати числового моделювання параметрів, оптимізувати умови вирощування плівок твердих розчинів з наперед заданими властивостями, а також тримання необхідних буферних і контактних шарів детекторів;

- отримати модельні зразки функціональних елементів детекторів іонізуючого випромінювання на основі полікристалічних плівок CdZnTeSe та CdMnTeSe;

- провести дослідження робочих характеристик отриманих функціональних елементів детекторів іонізуючого випромінювання з використанням реальних джерел гамма- і бета-випромінювання;

- узагальнення отриманих результатів.

Мета 1-ого етапу виконання проекту – встановлення кореляції між фізико-технологічними умовами отримання плівок чотирикомпонентних твердих розчинів CdZnTeSe та CdMnTeSe, їх структурними властивостями, фазовим складом та оптичними і електричними властивостями до та після відпалювання та їх оптимізація.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ	9
1.1 Фізичні властивості та проблематика застосування плівок кестритів на основі CZT(S) та СМТ(S) у приладових структурах	9
1.2 Методи одержання плівок CZT(S) та СМТ(S)	13
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	15
2.1 Методика одержання плівок CZT(S) та СМТ(S) методом вакуумного термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі	15
2.2 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу	19
2.3 Методика дослідження фазового складу плівок CZT(S) та СМТ(S)	19
2.4 Методика дослідження оптичних та електричних властивостей.....	21
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	24
3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZT(S) та СМТ(S).....	24
3.2 Структурні властивості. Вплив термічного відпалу на структурні та субструктурні властивості.....	30
3.3 Оптичні властивості. Раманівські спектри.....	35
3.4 Електрофізичні властивості дослідних структур.....	37
ВИСНОВКИ.....	40
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	42

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

CdTe – телурид кадмію

CZT – CdZnTe

CZTS – CdZnTeS

CMTS – CdMnTeS

Se – селен

XRD – X-ray diffraction

АСМ – атомно-силовий мікроскоп

ВАХ – вольт-амперні характеристики

ВІМС – вторинний іонний мас-спектрометр

ВЧ – високочастотний

ЕДС – енергодисперсійний спектрометр

КЗО – квазізамкнений об'єм

ККД – коефіцієнт корисної дії

ОКР – області когерентного розсіювання

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп

РЕМ – растровий електронний мікроскоп

ВСТУП

Досить довгий час як базовий матеріал для виготовлення детекторів жорсткого радіаційного випромінювання використовували монокристали високоомного телуриду кадмію легovanого хлором CdTe (Cl). Проте останнім часом відбулася заміна CdTe (Cl) твердими трикомпонентними розчинами цієї сполуки, насамперед CZT. Це пояснюється низкою істотних переваг цих твердих розчинів перед двокомпонентною сполукою, а саме: високим питомим опором матеріалу, можливістю регулювання ширини забороненої зони за рахунок зміни елементного складу та ін. Проте одержати монокристали CZT високої якості з рівномірним розподілом компонент сполуки за об'ємом матеріалу досить складно, що призводить до збільшення собівартості приладів на їх основі [1–5]. Особливо гостро ця проблема постає при виготовленні панельних детекторів жорсткого випромінювання з великою площею робочої поверхні.

У теперішній час монокристали германію (Ge), кремнію (Si), рідше - сполук CdZnTe (CZT) та CdMnTe (CMT), широко використовуються як активний елемент у ряді аналітичних неохолоджуваних детекторних пристроїв, які активно використовуються для контролю ядерних матеріалів в МАГАТЕ, митного контролю, завдань моніторингу технологічних параметрів на АЕС, розробці медичних приладів, тощо. Однак висока вартість, необхідність постійного примусового охолодження, присутність у активному шарі детекторів ряду матеріалознавчих проблем, пов'язаних з неоднорідністю розподілу компонентів в об'ємі кристала, високої концентрації структурних дефектів, а також складність і особливо дороговизна виготовлення якісних монокристалів, суттєво гальмує розвиток даного напрямку приладобудування.

Це є передумовою для розробки процесу, придатного для масового виробництва економічно вигідних високоефективних пристроїв. У даному проекті пропонується розробка матеріалознавчих основ для використання товстих полікристалічних шарів CZT та CMT легovanних Se, як альтернативи дорогим монокристалам матеріалів, для створення детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання, із подальшою оптимізацією їх властивостей. Це дозволить відчутно знизити собівартість матеріалів зі збереженням основних робочих характеристик. На основі проведених комплексних досліджень із

отримання та вивчення властивостей плівок CZTS і CMTS, будуть виготовлені прототипи піксельних детекторів іонізуючого випромінювання нового покоління із подальшим визначенням їх робочих характеристик в наближених до умовах радіаційного випромінювання.

Актуальність теми. Чотирикомпонентні тверді розчини CdZnTeSe та CdMnTeSe є відносно новими та малодослідженими сполуками, що почали активно вивчатися протягом останніх десяти років як матеріал для детекторів іонізуючого випромінювання. Зокрема дані про дослідження плівок даних сполук практично відсутні. На даний час чіткого розуміння впливів технологічних умов отримання та післяростової обробки полікристалічних плівок CdZnTeSe та CdMnTeSe на їх структурні, оптичні та електрофізичні властивості не існує. Це суттєво уповільнює розробку ефективних приладів сенсорної електроніки виготовлених з використанням даних матеріалів. Оптимізація технології отримання та післяростової обробки плівок цих твердих розчинів надасть можливість зменшити кількість структурних дефектів, які можуть виступати у якості центрів рекомбінації вільних носіїв заряду та покращить електричні характеристики приладів. Провідні наукові групи світу проводять активні дослідження матеріалів, що найкращим чином придатні для створення активних елементів приладів сенсоріки, зокрема матеріалів для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання. Відповідно у нашій роботі вперше буде проведене комплексне дослідження полікристалічних плівок чотирикомпонентних твердих розчинів CdZnTeSe та CdMnTeSe для сенсорної електроніки, а також створені модельні зразки детекторів іонізуючого випромінювання на їх основі. У відповідності із вищенаведеним, у даній роботі буде проведене комплексне дослідження нових плівкових матеріалів придатних для створення активної зони детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання.

З метою забезпечення безперервності досліджень наукової групи, у даній роботі використані окремі методичні та технологічні підходи дисертаційного дослідження автора проєкту Знаменщикова Я.В. [6].

1 ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1 Фізичні властивості та проблематика застосування плівок кестритів на основі CZT(S) та CMT(S) у приладових структурах

На даний час активні (поглинаючі) зони детекторів іонізуючого випромінювання, як правило, виготовляються із масивних напівпровідникових матеріалів, а саме монокристалів германію (Ge), кремнію (Si), CZT, CMT, тощо. Серед них Ge-детектори мають найкращу роздільну здатність, але вони потребують охолодження рідким азотом, що робить їх непрактичним для портативних застосувань. Si-детектори також потребують охолодження і неефективні при виявленні фотонів, енергія яких перевищує кілька десятків кеВ. У свою чергу детектори на основі CZT та CMT мають значно більшу ефективність фотоелектричного поглинання в діапазоні 100-500 кеВ, можуть працювати при кімнатній температурі та мають високу швидкість реєстрації фотонів (більше 100 тис. кіл.фот./сек/мм²) [7, 8]. Однак для монокристалів CZT та CMT характерними є такі структурні дефекти, як неоднорідність розподілу компонентів в об'ємі матеріалу, наявність високої концентрації дислокаційних стінок у матриці сполуки, механічні тріщини, двійники, тощо [9, 10]. Ці дефекти знижують кристалічну досконалість та суттєво збільшують вартість вихідного матеріалу, що обмежує широке використання таких монокристалів у приладобудуванні. Останні дослідження показали, що додавання Se до кристалічної ґратки CZT та CMT дозволяє зменшити кількість дислокаційних стінок та преципітатів Te в об'ємі матеріалу, а отже збільшує його структурну досконалість [11, 12]. Таким чином, завдяки більш високій кристалічній якості, малій густині власних дефектів та високій гомогенності хімічного складу CZTS та CMTS вважаються перспективними матеріалами для наступного покоління радіаційних детекторів.

З метою зниження вартості детекторів іонізуючого випромінювання останнім часом запропоновано замість об'ємних монокристалів використовувати товсті ($d \geq 50$ мкм) моно- та полікристалічні плівки твердих розчинів на основі телуриду кадмію. Нещодавно були створені перші прототипи таких детекторів на основі

плівки CZT, осаджених у КЗО, з товщинами шарів у межах 50-600 мкм [13, 14]. Наразі вони характеризуються більш низькою щільністю, аніж їх монокристалічні аналоги, що зменшує квантову ефективність. Окрім того, рухливість носіїв заряду (μ), як електронів, так і дірок, у полікристалічному шарі має дещо менші значення, аніж у монокристалах. Наприклад, для монокристалів CZT значення μ знаходиться в межах $\approx 10^{-4}$ – 10^{-3} см²/В (електрони) та $\approx 10^{-6}$ – 10^{-5} см²/В (дірки), в той час як для полікристалічних плівок CZT μ знаходиться в межах $\approx 2 \times 10^{-4}$ см²/В (електрони) та $\approx 3 \times 10^{-6}$ см²/В (дірки). Вважається, що велика кількість меж границь субзерен у плівках зменшує рухливість носіїв заряду, що, як результат, впливає на часові відставання і нерівномірну відповідь датчика на їх основі. Додавання у плівки CZT та CMT атомів Se може зменшити кількість таких дефектів та зробити рівномірною структуру зерна, що, у свою чергу, збільшить квантову ефективність детектування. Окрім того, введення Se в ґратку може збільшити питомий опір, і, отже, зменшити темновий струм [15]. Огляд літературних даних [7, 16] показав, що полікристалічні плівки твердих розчинів CZTS та CMTS є маловивченими, а можливість їх застосування у приладобудуванні є не дослідженою зовсім. Таким чином виник інтерес до вивчення плівок CZTS та CMTS, впливу їх хімічного складу та структурних характеристик твердих розчинів CZTS та CMTS на електрофізичні та детекторні властивості та визначення оптимального структурно-фазового стану напівпровідникових шарів для подальшого створення рентгенівських та гамма-детекторів на їх основі.

Трикомпонентна напівпровідникова сполука CZT (Кадмій-Цинк-Телур) – твердий розчин телуриду кадмію (CdTe) та телуриду цинку (ZnTe), прямозонний напівпровідник р- типу провідності. Ширина ЗЗ CZT змінюється від 1,46 еВ (CdTe) до 2,26 еВ (ZnTe) [17, 18] у залежності від вмісту цинку. CZT традиційно використовується для виготовлення напівпровідникових детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання, які працюють за кімнатних температур [1, 2]. Також CZT розглядається як перспективний матеріал для створення верхнього поглина шару у тандемних фотоелектричних перетворювачах на основі CuInGaS [19–21] та базового шару детекторів ультрафіолетового

випромінювання [22, 23]. Значна зацікавленість до використання сполуки CZT зумовлена такими її властивостями як високий питомий опір, великий атомний номер, можливість зміни ширини забороненої зони [1, 2]. CZT кристалізується у структурі сфалериту, що належить до групи кубічних симетрій, і складається з двох гранецентрованих кубічних підґраток (ГЦК), зміщених одна відносно іншої на чверть просторової діагоналі кристалографічної комірки. Кожна з цих підґраток утворена атомами кадмію (Cd), цинку (Zn) або телуру (Te). Таким чином, кожен атом у кристалічній ґратці оточений чотирма сусідніми атомами, що належать до іншої ГЦК підґратки. Чотири валентні електрони перерозподіляються між сусідніми атомами розташованими у формі тетраедра, утворюючи ковалентні зв'язки. У загальному випадку механізм утворення твердого розчину полягає у взаємному заміщенні атомів за підґраткою металу (Cd, Zn), тоді як концентрація атомів у підґратці халькогену (Te) залишається незмінною, як це показано на рис. 1.1. (а). Відповідно основні фізичні параметри потрібних твердих розчинів можуть набувати проміжні властивості порівняно з чистими бінарними сполуками [24]. У випадку, коли співвідношення сумарного вмісту металів до телуру незмінне та становить 1, твердий розчин можна представити у вигляді $Cd_{1-x}Zn_xTe$, де x - стехіометричний коефіцієнт [25], що вказує на частку атомів цинку в підґратці кадмію [24]. Таким чином вважається, що зміна вмісту металів супроводжується тільки перерозподілом атомів у підґратках кадмію та цинку, в свою чергу відображається у зміні значення x у формулі $Cd_{1-x}Zn_xTe$. Введення атомів цинку до CdTe призводить до зменшення значення параметру кристалічної ґратки та до збільшення ширини ЗЗ. Значення параметру кристалічної ґратки CZT може бути визначене з використанням лінійної апроксимації за законом Vegarda [26, 27]:

$$a(Cd_{1-x}Zn_xTe) = a(CdTe) \cdot (1 - x) + a(ZnTe) \cdot x,$$

де $a(CdTe)$ та $a(ZnTe)$ – параметри кристалічної ґратки CdTe та ZnTe, що складають 0,6481 та 0,61026 нм, відповідно.

У випадку кристалічного матеріалу залежність ширини 33 CZT від x визначається наступним співвідношенням [28]:

$$E_g(x) = 1,48 + 0,70 \cdot x - 0,38 \cdot x(1 - x).$$

Відповідні залежності наведені на рис. 1.1.

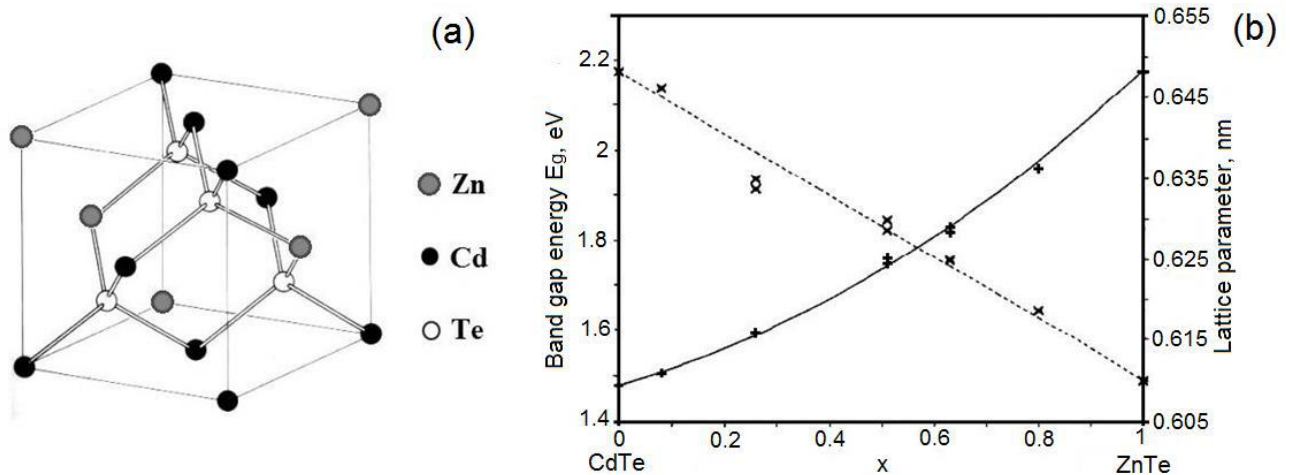


Рисунок 1.1 – Кристалічна ґратка CdTe/CZT типу сфалерит (а); та енергія забороненої зони (+) та параметр ґратки (x) за кімнатної температури як функція вмісту цинку x для твердого розчину CZT. Суцільна лінія побудована за співвідношенням 1.2; штрихована лінія – пряма апроксимуюча лінія, що з'єднує експериментальні точки [28] (б)

Для створення високоякісних детекторів радіаційного випромінювання, необхідний матеріал з високими значеннями добутку питомого опору та часу життя носіїв заряду $\mu\tau$ [29]. Збільшення вмісту цинку в твердому розчині CZT приводить до збільшення його питомого опору (таблиця 1.1), що в свою чергу веде до зменшення темного струму приладу, а отже підвищує ефективність детектора [30]. З іншого боку, збільшення вмісту цинку може призвести до зниження кристалічної якості матеріалу через деформацію кристалічної ґратки [31-

33]. Це є причиною того, що вміст атомів цинку в твердому розчині CZT більшості детекторів не перевищує $x = 0,2$, а найчастіше складає 0,04, 0,1 [29].

Основні фізичні властивості CZT для випадку $x = 0,10$ та їх порівняння з фізичними властивостями чистих CdTe та ZnTe наведені у таблиці 1.

Таблиця 1.1 – Основні характеристики CdTe, ZnTe та CZT [29, 34-40]

Матеріал	CdTe	Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te	ZnTe
Кристалічна структура	Кубічна (сфалерит)	Кубічна (сфалерит)	Кубічна (сфалерит)
Атомний номер	48, 52	48, 30, 52	30, 52
Густина, кг/см ³	6,2·10 ³	5,78	5,63
Ширина забороненої зони, еВ	1,46	1,57	2,26
Питомий опір, Ом×см	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹⁰ - 10 ¹²
$\mu_e\tau_e$, см ² /В	10 ⁻³	10 ⁻³ - 10 ⁻²	10 ⁻³ - 10 ⁻²
$\mu_h\tau_h$, см ² /В	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵

1.2 Методи одержання плівок CZT(S) та CMT(S)

На даний момент для одержання плівок CZT(S) найбільш широко використовуються наступні методи: металоорганічна епітаксія з газової фази [41–44], електронно-променеве випаровування [45], металоорганічне хімічне осадження з газової фази [17, 46], імпульсне лазерне випаровування [28], магнетронне розпилення [47, 48], молекулярно–променева епітаксія [49], метод гарячої стінки [18, 50], вакуумне термічне випаровування [51], вакуумне термічне випаровування у квазізамкненому об’ємі [22, 52–55]. Серед цих методів випаровування у квазізамкненому об’ємі вважається перспективною дешевою технологією осадження плівок, яка дозволяє наносити шари в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних [56, 57]. Зокрема, даний метод був використаний в роботах [58, 59] для одержання полікристалічних плівок CdTe та

ZnTe з якісною кристалічною структурою. В залежності від виду підкладок, на які проводиться конденсація CZT та методу осадження, можна одержати як полікристалічні [60, 61], так і епітаксійні плівки [62]. Використання епітаксіальних плівок у приладових структурах має ряд суттєвих переваг враховуючи високу кристалічну якість таких шарів. У той же час для одержання епітаксійних плівок необхідні високовартісні кристалічні підкладки. Тому більш широкого застосування набули полікристалічні плівки, вирощені на дешевих скляних неорієнтуючих підкладках вкритих провідним шаром [22, 54]. Для одержання полікристалічних плівок звичайно використовують неорієнтуючі підкладки зі скла [17, 18, 43], підкладки зі скла, вкриті шаром ІТО [22, 63]. Крім того, при нанесенні плівок при підвищених температурах матеріал підкладки повинен бути узгоджений з CZT за коефіцієнтом термічного розширення та параметром ґратки. Як правило, одержання плівок CZT методами термічного випаровування здійснюється шляхом випаровування шихти визначеного хімічного складу [22, 50-53], співвипаровуванням шихти CdTe та ZnTe [64, 65] або послідовного нанесення шарів окремих елементів сполуки з наступним відпалом багат шарової структури [66, 67].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика одержання плівок CZT(S) та CMT(S) методом вакуумного термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі

Плівки твердих розчинів було нанесено у вакуумній установці ВУП– 5М, тиск залишкових газів складав не більше, ніж $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Необхідність одержання шарів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро– і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у КЗО. Даний метод дозволяє наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Одночасно можливе одержання шарів, близьких за своїм складом до стехіометричних [58]. Окрім цього, в процесі конденсації в КЗО підтримується досить високий тиск пари компонент сполук, який суттєво перевищує тиск залишкових газів в вакуумній камері, що сприяє значному зменшенню забруднення плівок атомами цих газів [68]. Даний метод був успішно використаний для вирощування плівок CdTe та ZnTe з високою кристалічною якістю [59], що зумовило його вибір для вирощування плівок твердого розчину CZT(S). Схема системи, що була використана для одержання плівок твердих розчинів, представлена на рис. 2.1. Основним елементом пристрою є керамічна трубка (4), в ній відбувається випаровування та перенесення пари вихідного матеріалу (10). В нижній частині випарного відсіку розташовані випарники (6, 7), які виконані у вигляді вольфрамової стрічки. Для забезпечення умов нанесення шарів, близьких до термодинамічної рівноваги, та для запобігання конденсації пари компонент халькогеніду на стінки, керамічний циліндр огорнутий нагрівальним елементом (3). Температура стінок підібрана таким чином, що конденсація матеріалу на них не відбувається. До верхньої частини керамічної трубки притискується тримач з підкладкою (2), всередині якого розташований нагрівальний елемент (1). Контроль температури випарника та підкладки виконувався за допомогою хромель–алюмелевих термопар (8, 9, 11)

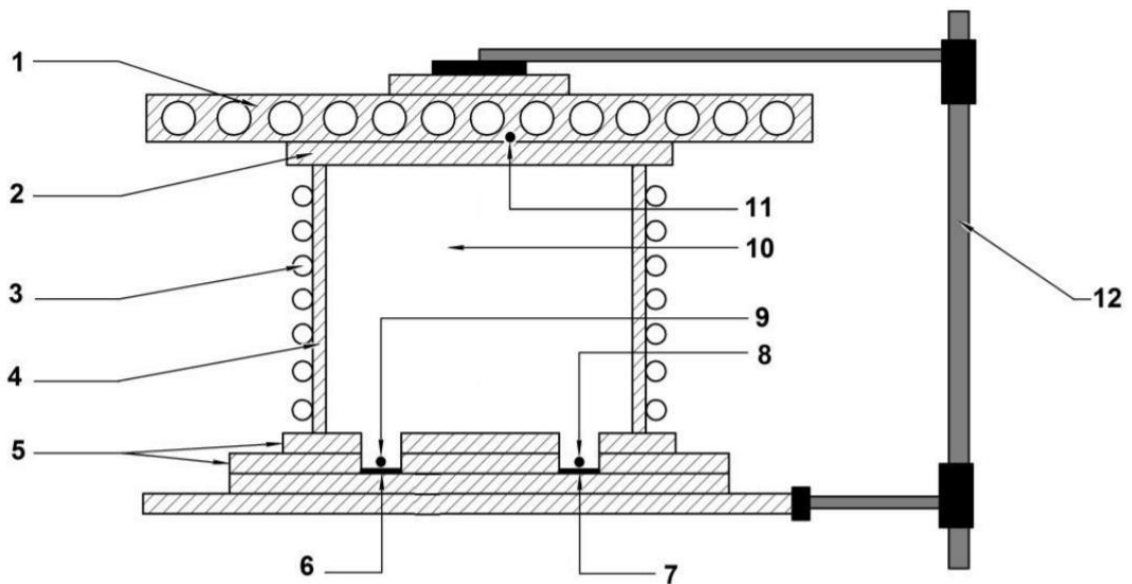
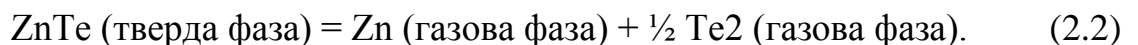
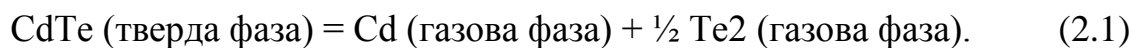


Рисунок 2.1 – Схема системи для вирощування плівок у КЗО:

- 1 – нагрівник підкладки; 2 – підкладка; 3 – нагрівач стінок; 4 – керамічна трубка; 5 – керамічні пластини; 6,7 – нагрівальні елементи випарника;
8,9,11 – термопари; 10 – випарний відсік; 12 – штатив

Пристрій для випаровування в КЗО був обладнаний двома випарниками, що дозволяло одержувати плівки CZT(S) як шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох незалежних джерел з різною температурою, так і шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe з одного джерела. При виборі температур випарників необхідно враховувати неконгруентність випаровування CdTe та ZnTe, у результаті чого керування тисками парів металів постає окремою задачею, яка потребує додаткових термодинамічних розрахунків. Процес випаровування може бути описаний співвідношеннями (2.1) та (2.2) [69].



В результаті газова фаза містить як атоми металів, так і молекули телуру. Для запобігання формування вторинних фаз CdTe та ZnTe парціальні тиски металів повинні бути близькими за величиною. У свою чергу, парціальні тиски елементів контролюються температурами випарників. Залежність «парціальний

тиск – температура випарника» може бути описана за допомогою наступних термодинамічних співвідношень [1]:

$$\log P_{Te_2} = -\frac{A}{T} + B,$$

$$P_{Cd(Zn)} = 2 \cdot P_{Te_2},$$

де P – тиск (атм.),

A, B – коефіцієнти [70] (CdTe: $A=9761$ К, $B=6,57$; ZnTe: $A=10723$ К; $B=6,556$),

T – температура (К).

Співвідношення (2.3), (2.4) були використані для прогнозування оптимальних температурних режимів випаровування CdTe та ZnTe для одержання плівок твердих розчинів CZT. У випадку співвипаровування шихти з двох випарників температура випарника CdTe становила $T_{e(CdTe)} = 893$ К, температура випарника ZnTe – $T_{e(ZnTe)} = 993$ К, в випадку випаровування суміші шихти температура випарника становила $T_e = 973$ К. У попередніх роботах [58, 59] встановлено, що при температурах підкладки в діапазоні від 623 до 673 К одержано плівки CdTe та ZnTe найвищої кристалічної якості. Враховуючи це, в даній роботі температура підкладки становила $T_s = 673$ К для усіх випадків одержання зразків. Загальна маса порошку, що випаровувався, складала 100 мг, з метою одержання плівок CZT та СМТ з різною концентрацією цинку відношення MR маси шихти CdTe до ZnTe змінювалося від 20 до 0.4. Час конденсації шарів становив $t = 30$ хв. Після закінчення процесу конденсації всі нагрівачі вимикалися. Охолодження плівок до кімнатної температури проводилося у вакуумі. Плівки твердого розчину CZT та СМТ наносилися на неорієнтуючі підкладки зі скла з нанесеним шаром ІТО або Мо.

Режими вирощування плівок CZT та СМТ представлено в табл. 2.1 та табл. 2.2

Таблиця 2.1 – Режими нанесення плівок серії CZTS.A (підкладка - скло)

№ зразка	Кількість шихти, що випаровувалася	Час випаровування	Температура підкладки	Температура випарника
A1	100мг Склад суміші: CdTe: 1000mg ZnTe: 50mg CdSe: 7mg	20 хв.	400	650
A2		20 хв.	400	650
A3		20 хв.	400	650
A4		20 хв.	400	650
A5		20 хв.	400	650
A6		20 хв.	400	650
A7		20 хв.	400	650
A8		20 хв.	400	650

Таблиця 2.2 – Режими нанесення плівок серії CZTS.B (підкладка – скло вкрите струмопровідним шаром ІТО)

№ зразка	Кількість шихти, що випаровувалася	Час випаровування	Температура підкладки	Температура випарника
B1	100мг Склад суміші: CdTe: 1000mg ZnTe: 80mg CdSe: 15mg	20 хв.	370	650
B2		20 хв.	400	650
B3		20 хв.	350	650
B4		20 хв.	350	650
B5		20 хв.	370	650
B6		20 хв.	400	650
B7		20 хв.	400	650

2.2 Методика дослідження морфології поверхні та хімічного складу

Зображення поперечного перерізу та морфологію поверхні зразків CZT та CMT вивчали методом польової емісійної растрової електронної мікроскопії (SEM) (прилади SEO-SEM Inspect S50-B, FEI Company). Хімічний склад та розподіл елементів по товщині плівок досліджували за допомогою методу вторинної іонної мас спектрометрії (ВІМС). Був використаний прилад AZtecOne з детектором XMaxN20, який використовував для травлення вторинні O_2^+ і Cs^- іони, що працюють при напрузі 2 кеВ і растровому розмірі сканування 300×300 мкм². Площу 90×90 мкм² аналізували за допомогою іонної гармати для рідкого металу Ві, що працює при напрузі 25 кеВ. Щоб звести до мінімуму накопичення заряду на поверхні, використовувалась розподільна гармата.

2.3 Методика дослідження фазового складу плівок CZT(S) та CMT(S)

Рентгенограми були отримані при скануванні 2θ за допомогою системи XRD (Bruker Diffractometer D8 та ДРОН-3М), оснащених джерелом Cu K α $\lambda = 1,5406$ Å. Розрахунки структурних властивостей плівок CZT та CMT проводились за наступною методикою:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

θ – кут Вульфа-Брегга;

h, k, l – індекси Міллера.

Середній розмір ОКР, L , та мікро напруження, ε , визначали за допомогою двох методів. Для аналізу Вільямса-Холла [48] було використано наступні співвідношення:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (3)$$

де β - фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Стандартні формули для розрахунку ОКР та мікро напруження були наступними:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (4)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \cdot \tan \theta}, \quad (5)$$

де λ довжина хвилі випромінювання $\text{CuK}\alpha$;

K – це коефіцієнт форми (0.9);

θ - значення кута Вольфа-Брегга;

β - фізичне уширення відповідної лінії рентгенівського випромінювання.

Для визначення виду та якості текстури розраховувалася полюсна густина за допомогою наступного співвідношення:

$$P_i = \frac{(I_i/I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i/I_{0i})}, \quad (6)$$

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

N – кількість ліній присутніх на рентгенограмі.

Орієнтаційний фактор визначали за виразом:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}. \quad (7)$$

Дослідження фазового складу зразків CZTS проводились за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу (TEM) Selmi PEM-125K при роботі в світлопольному та мікро-дифракційному режимах з прискорюючою напругою 90 кеВ. Для розрахунку параметрів решітки a і c тетрагональної кристалічної ґратки було використано наступне співвідношення:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (8)$$

де h, k, l – індекси Міллера,

d_{hkl} - міжплощинна відстань з розрахунків електронограм.

2.4 Методика дослідження оптичних та електричних властивостей

Зображення поперечного перерізу та морфологію поверхні зразків CZT(S) та CMT(S) вивчали методом польової емісійної растрової електронної мікроскопії (SEM) (прилади SEO-SEM Inspect S50-B, FEI Company). Хімічний склад та розподіл елементів по товщині плівок досліджували за допомогою методу вторинної іонної мас спектрометрії (BIMC). Був використаний прилад AZtecOne з детектором XMaxN20, який використовував для травлення вторинні O_2^+ і Cs^- іони, що працюють при напрузі 2 кеВ і растровому розмірі сканування 300×300 мкм². Площу 90×90 мкм² аналізували за допомогою іонної гармати для рідкого металу Ві, що працює при напрузі 25 кеВ. Щоб звести до мінімуму накопичення заряду на поверхні, використовувалась розподільна гармата.

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

Як нижній струмознімальний контакт використовувався прозорий струмопровідний оксид ІТО, яким були вкриті скляні підкладки. Верхніми струмознімальними контактами слугували плівкові електроди з Au, одержані методом вакуумного термічного випаровування з використанням 57 змінних

масок. Контакти наносилися безпосередньо після вирощування плівок CZT(S), після чого при температурі підкладки $T=423$ К проводився відпал одержаних структур.

Вимірювання темнових/світлових ВАХ 3-х модельних зразків СЕ зі структурою ITO/CZT/Au та подальший розрахунок параметрів проводили за стандартною методикою [71, 72] з використанням комплексу апаратури, блок-схема якого представлена на рис. 2.2

Опорна напруга, що була прикладена до зразка, подавалася від джерела стабілізованої напруги з цифровим регулюванням, що забезпечувало можливість плавної зміни напруги з точністю 0,05 В в діапазоні $U = (0 - 100)$ В. Сила струму, що протікав через зразок, в інтервалі $I = (10^{-9} - 10^{-5})$ А вимірювалася цифровим приладом Tektronix DMM4020. Значення напруги на зразку визначалося за допомогою вольтметра UNI-T UT-170В.

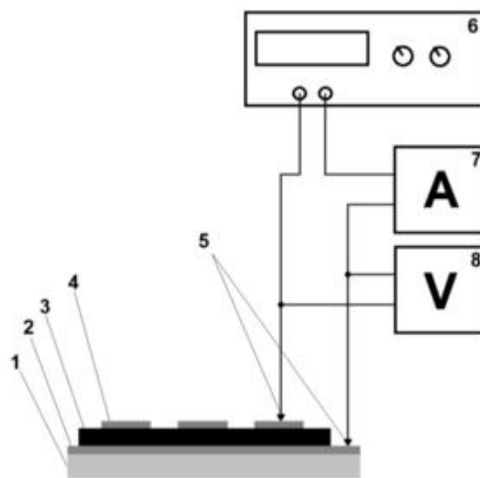


Рисунок 2.2 – Схема електровимірювання, що використовувалася при дослідженні ВАХ напівпровідникових плівок: 1 – підкладка зі скла; 2 – прозоре струмопровідне покриття (нижній контакт ITO); 3 – плівка CZT(S); 4 – верхній струмознімальний контакт (Au); 5 – електроди; 6 – джерело стабілізованої напруги; 7 – амперметр; 8 – вольтметр

Вимірювання світлових ВАХ проводилося під дією збуджувального випромінювання білого світлодіода. Потужність випромінювання світлодіода складала $0,2 \text{ Вт/см}^2$. Використання прозорого струмопровідного оксиду в якості нижнього електрода дозволило проводити освітлення сандвічструктури знизу, збільшуючи активну площу зразка [22].

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Морфологія поверхні та хімічний склад плівок CZT(S) та CMT(S)

Дослідження морфології поверхні та структури конденсатів показали, що плівки CZTS були полікристалічними, однорідними за площею і мали добру адгезію до підкладки. Подібно до механізму росту сполук CdTe, ZnTe та CZT спостерігався стовпчастий механізм росту (рис. 3.2). Товщина плівок складала близько 30 мкм.

Електронно-мікроскопічні знімки поверхні зразків на підкладках зі скла (серія А) та скла вкритого струмопровідним шаром ІТО (серія В) наведені на рис. 3.1 та рис. 3.3, відповідно. Поверхня плівок на склі складається з однорідних зерен полігональної форми; середній розмір зерна плівок варіювався в межах від 14 до 25 мкм. Поверхня плівок на склі вкритому струмопровідним шаром ІТО має відмінності для зразків з різним вмістом цинку і селену, розмір зерен в плівках з низьким вмістом цинку і селену варіюється в діапазоні 2-50 мкм, в той час як в плівках з високим вмістом цинку і селену розмір зерен складає 10-15 мкм, а зерна мають неоднорідну форму.

Зміна морфології поверхні плівок зі зростанням концентрації цинку і селену може бути спричинена дією двох факторів:

1) деформацією кристалічної ґратки матеріалу аналогічно полікристалічним плівкам CZT;

2) впливом умов вирощування на властивості плівок CZTS.

Це можна пояснити тим, що вибрані режими вирощування досліджених шарів є більш рівноважними для одержання плівок з низьким вмістом цинку і селену, ніж для плівок з високим вмістом цинку і селену, внаслідок нерівності тисків насичених парів камдмію, телуру, цинку та селену в процесі осадження плівки.

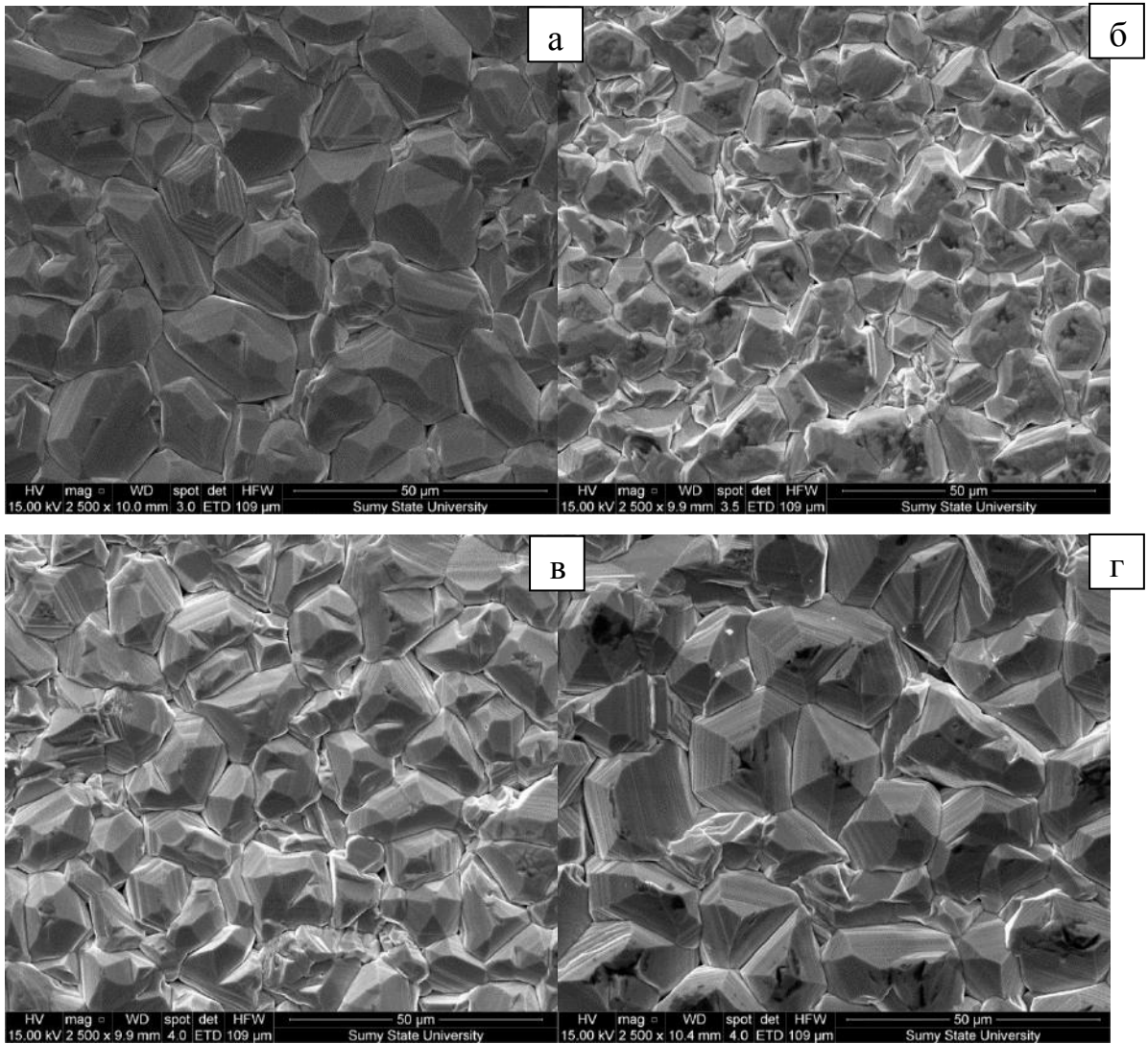


Рисунок 3.1 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CZTS (серія А): (а) CZTS.A3, (б) CZTS.A4, (в) CZTS.A5, (г) CZTS.A8

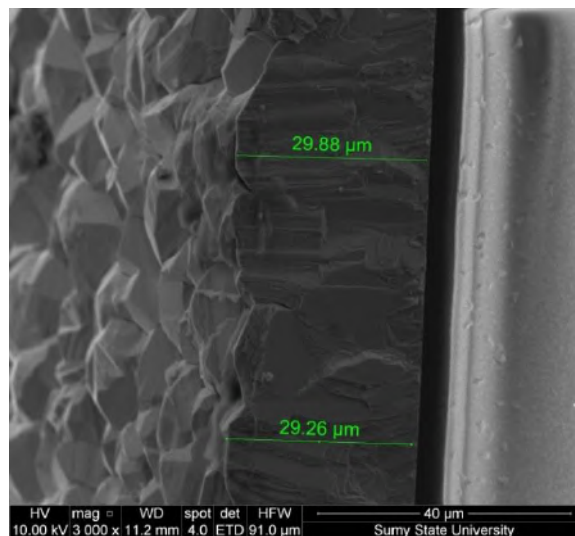


Рисунок 3.2 – Електронно-мікроскопічний знімок відколу плівки CZTS.A5

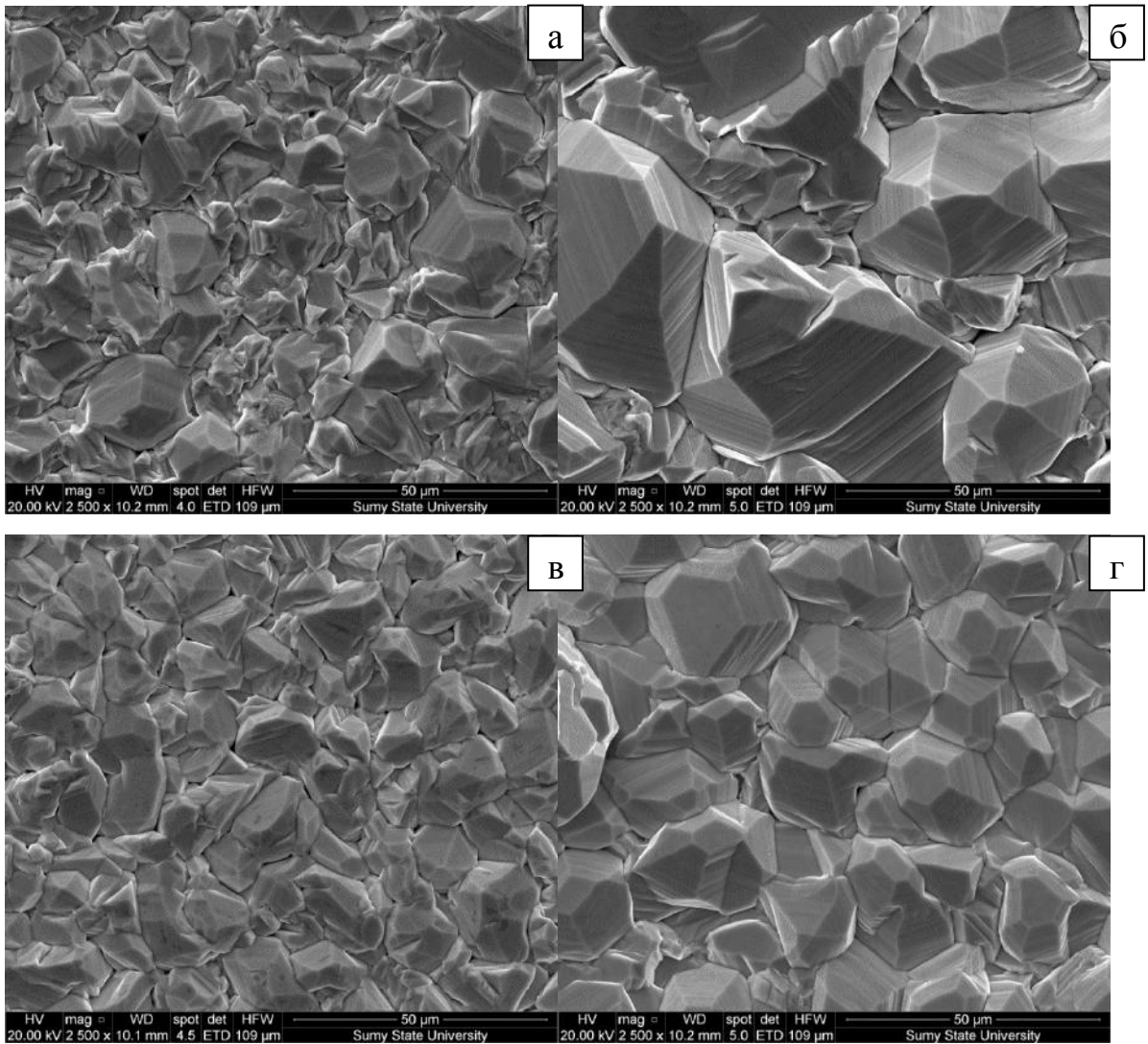


Рисунок 3.3 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CZTS (серія А): (а) CZTS.B1, (б) CZTS.B3, (в) CZTS.B6, (г) CZTS.B7

З метою оцінки елементного складу плівок CZTS проведено їх дослідження методом рентгенівського мікроаналізу (РМА). Типові РМА спектри від зразків CZTS наведені на рис. 3.4. Аналіз показав, що до складу одержаних плівок входять лише компоненти твердого розчину – Cd, Zn, Te, Se сторонні елементи не були виявлені. Одержані спектри у подальшому були використані нами для визначення атомних концентрацій компонент сполуки, ці результати наведені у табл. 3.1 та 3.2. Як і очікувалося, при підвищенні масової частки ZnTe та CdSe відносно CdTe у вихідному матеріалі, збільшувався і вміст цинку та селену в одержаних плівках CZTS.

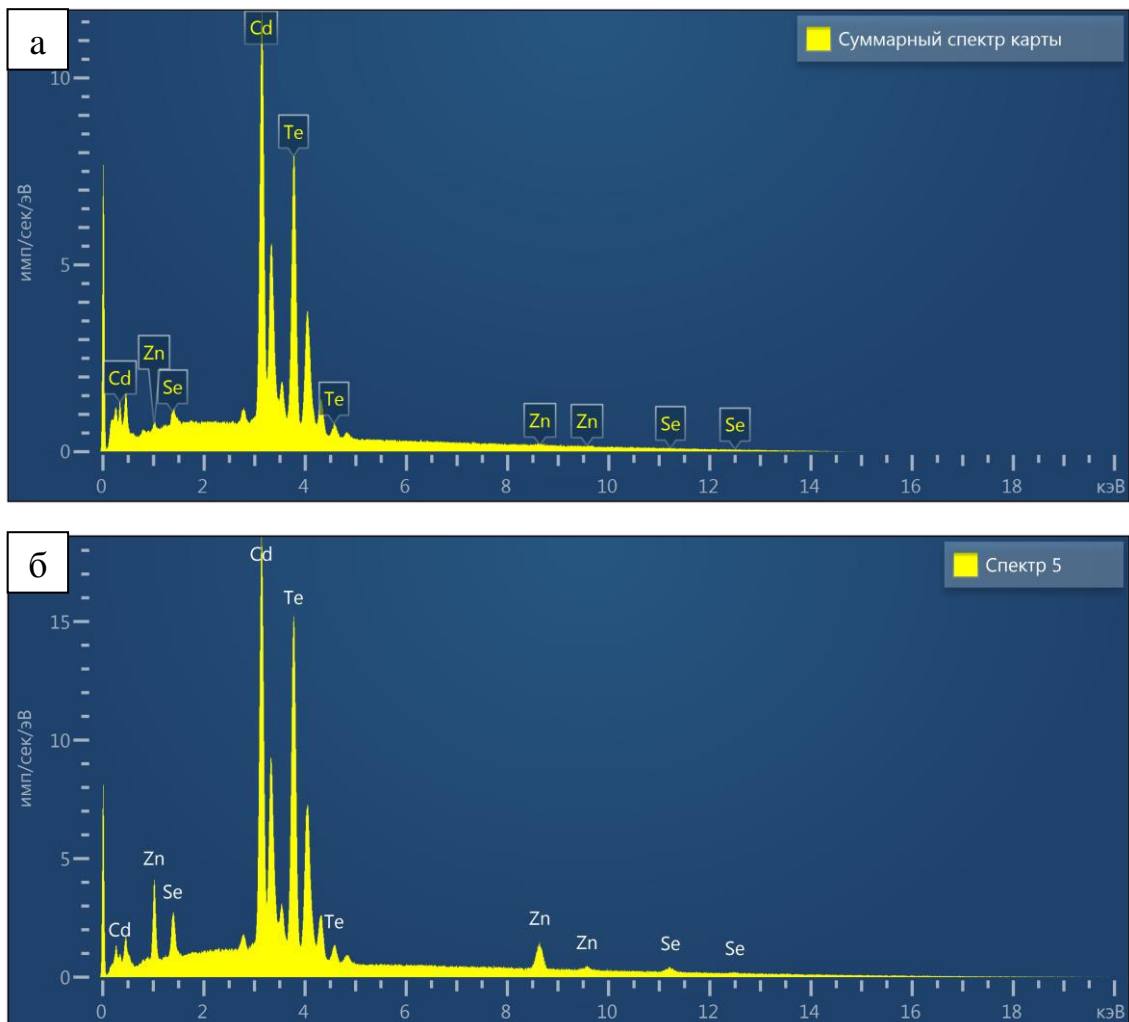


Рисунок 3.4 – Фрагменти характеристичних рентгенівських спектрів від плівок CZTS.A2 (a) та CZTS.B5 (б)

З метою вивчення розподілу хімічних елементів на поверхні та в об'ємі плівок біло проведено сканування пучком електронів по поверхні зерна плівки, профіль сканування представлений на рис. 3.5. Було встановлено, що розподіл виходу детектора при сканування пучком електронів по поверхні зерна плівки CZTS.A7 вздовж лінії 500 нм є досить рівномірним, максимальний розкид значення виходу складав ± 100 імп/сек.

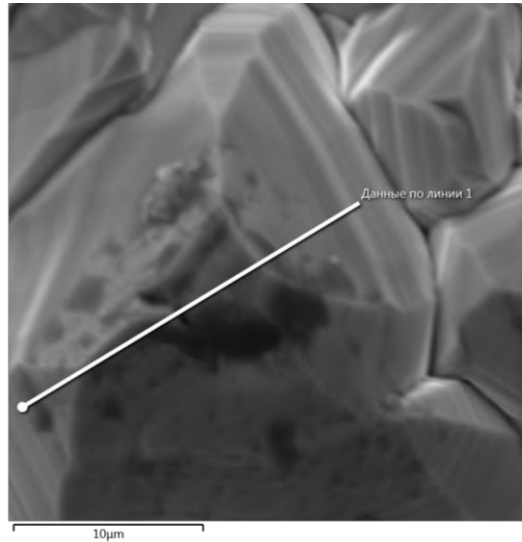


Рисунок 3.5 – Профіль сканування пучком електронів по поверхні зерна плівки CZTS.A7

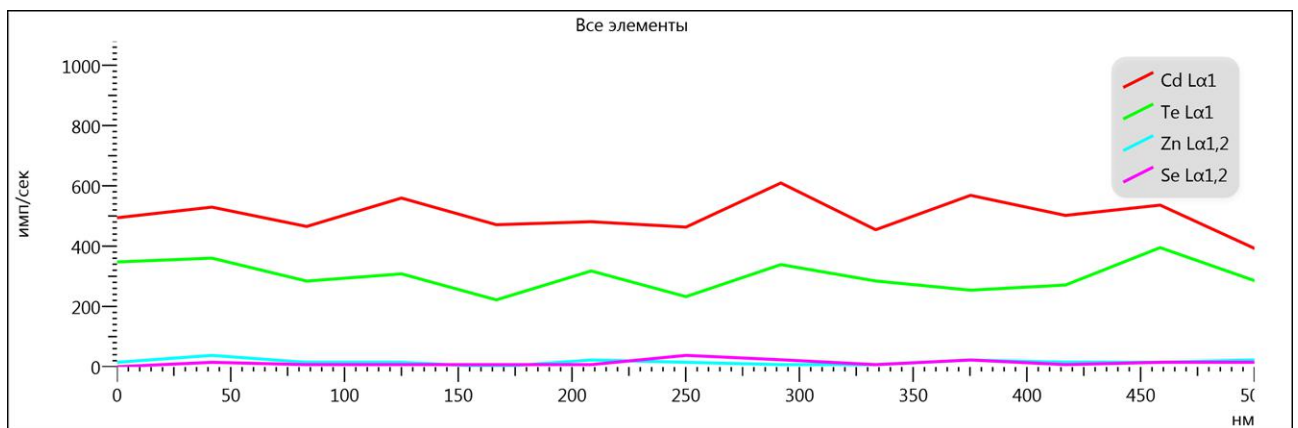


Рисунок 3.6 – Розподіл виходу детектора при сканування пучком електронів по поверхні зерна плівки CZTS.A7 вздовж лінії 500 нм

Таблиця 3.1 – Елементний склад плівок CZTS серія А, підкладка - скло

Елемент / Зразок	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Cd, ат. %	49,35	50,22	48,92	50,48	50,63	50,35	50,13	49,12
Te, ат. %	46,94	46,94	47,91	48,48	48,57	48,32	48,65	48,92
Zn, ат. %	2,43	1,42	2,76	1,03	0,72	1,30	1,15	1,91
Se, ат. %	1,27	1,41	0,40	0,00	0,08	0,03	0,07	0,05

Таблиця 3.2 – Елементний склад плівок CZTS серія В, підкладка - скло
вкрите струмопровідним шаром ІТО

Елемент / Зразок	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Cd, ат. %	49,34	47,69	46,72	20,95	39,25	49,50	48,45
Te, ат. %	48,39	47,58	47,37	38,97	43,46	48,31	48,17
Zn, ат. %	2,25	3,92	5,07	31,03	11,87	1,94	3,10
Se, ат. %	0,01	0,81	0,84	9,05	5,41	0,24	0,28

3.2 Структурні властивості. Вплив термічного відпалу на структурні та субструктурні властивості

Дифрактограми від плівок CZTS на склі, одержаних шляхом суміші шихти CdTe, ZnTe та CdSe представлені на рисунку 3.7. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбивання від кристалографічних площин (111), (220), (311), (400), (422), (511) кубічної фази сфалериту. При цьому домінуючими за інтенсивністю є піки (111), що свідчить про наявність у плівках яскраво вираженої текстури росту [111]. Піків сторонніх сполук та сторонніх фаз у плівках виявлено не було.

Встановлено, що зі зміною вмісту цинку та селену в шарах, дифракційні піки зміщуються в сторону збільшення значення кута відбивання від відповідних кристалографічних площин матеріалу. Це обумовлено зміною періоду ґратки матеріалу.

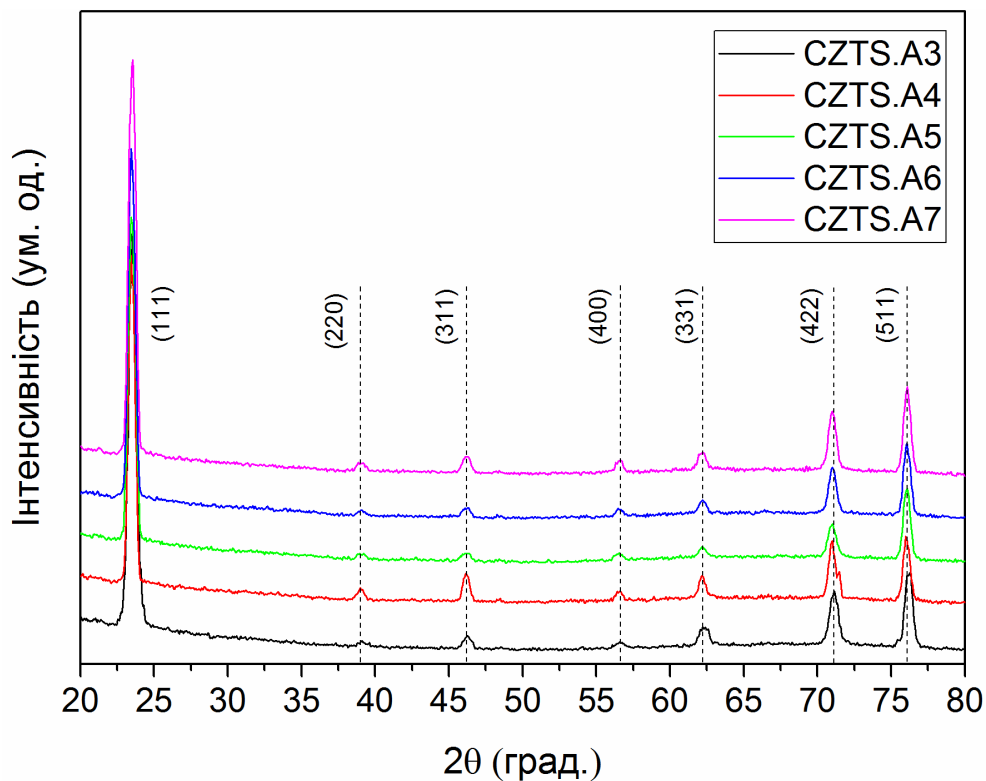


Рисунок 3.7 – Дифрактограми від плівок CZTS.A3 – CZTS.A7 (до відпалу)

На рис. 3.8 представлені рентгенограми відпалених зразків CZTS.A3 – CZTS.A7. Дифрактограми відпалених плівок включають як піки від CZTS, так і численні піки високої та низької інтенсивності від TeO_2 та інших оксидних фаз, які з'явилися на поверхні плівок в результаті відпалу через наявність домішок кисню. в навколишньому аргоні. Тому відпалені плівки вимагають хімічної обробки поверхні для видалення сторонніх оксидних фаз.

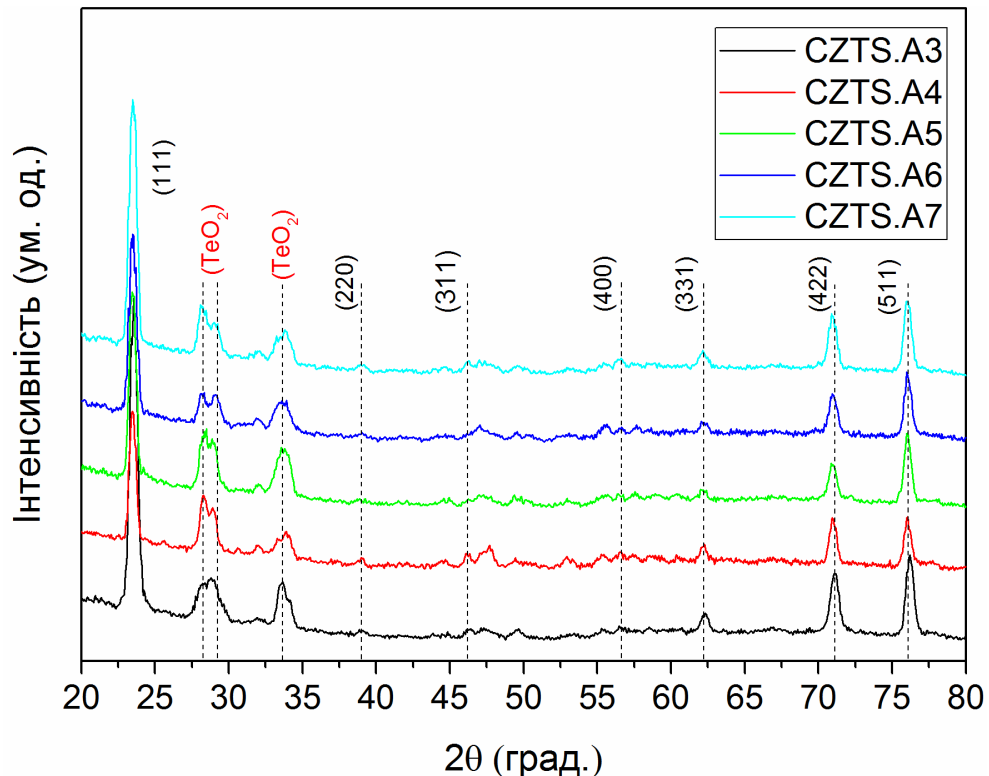


Рисунок 3.8 – Дифрактограми від плівок CZTS.A3 – CZTS.A7 (після відпалу)

На рис. 3.9 представлені рентгенограми зразків CZTS.B1 – CZTS.B7. Дифрактограми плівок з низьким вмістом цинку і селену включають піки відбивання від кристалографічних площин (111), (220), (311), (400), (422), (511) кубічної фази сфалериту. На дифрактограмах зразків з високим вмістом цинку і селену реєструвалися інтенсивні піки (200), (222) та (400).

На дифрактограмах від плівок CZTS.B6 та CZTS.B7 було виявлене розділення піків, що свідчить про нерівномірність розподілу цинку в об'ємі плівок та утворення шарів твердого розчину з різним вмістом цинку. В усіх інших

випадках дифракційні піки були гострими та мали симетричну форму, що свідчить про рівномірність розподілу атомів цинку за об'ємом плівок.

В плівках CZTS на підкладках зі скла вкритого стурумопровідним шаром ІТО спостерігалось погіршення текстури порівняно з плівками, одержаними на склі. Про це свідчить зменшення інтенсивності піку (111) порівняно з піками відбиття від інших кристалографічних площин. Це може бути спричинено зміною механізму утворення зародків зерен на шарі ІТО порівняно зі скляною підкладкою без струмопровідного шару.

Значення параметра кристалічної ґратки невідпалених плівок знаходиться в діапазоні від $a = 0,64697$ нм до $a = 0,64827$ нм. При цьому значення параметра ґратки плівок після термічного відпалу знаходиться в діапазоні від $a = 0,64363$ нм до $a = 0,64678$ нм. Таким чином, спостерігалось зменшення параметра ґратки відпалених плівок у порівнянні з осадженими плівками.

Субструктурні властивості - розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) - були розраховані за використанням напівширини дифракційного піку (111) (табл. 3.3). Значення розміру ОКР невідпалених плівок знаходиться в діапазоні від $L=15,2$ нм до $L=17,7$ нм. Як випливає з таблиці 3.3, різниця між розмірами ОКР невідпалених і відпалених плівок коливається від $-0,4$ нм до 1 нм, тому можна стверджувати, що низькотемпературний відпал не здійснює вплив на субструктурні характеристики зразків.

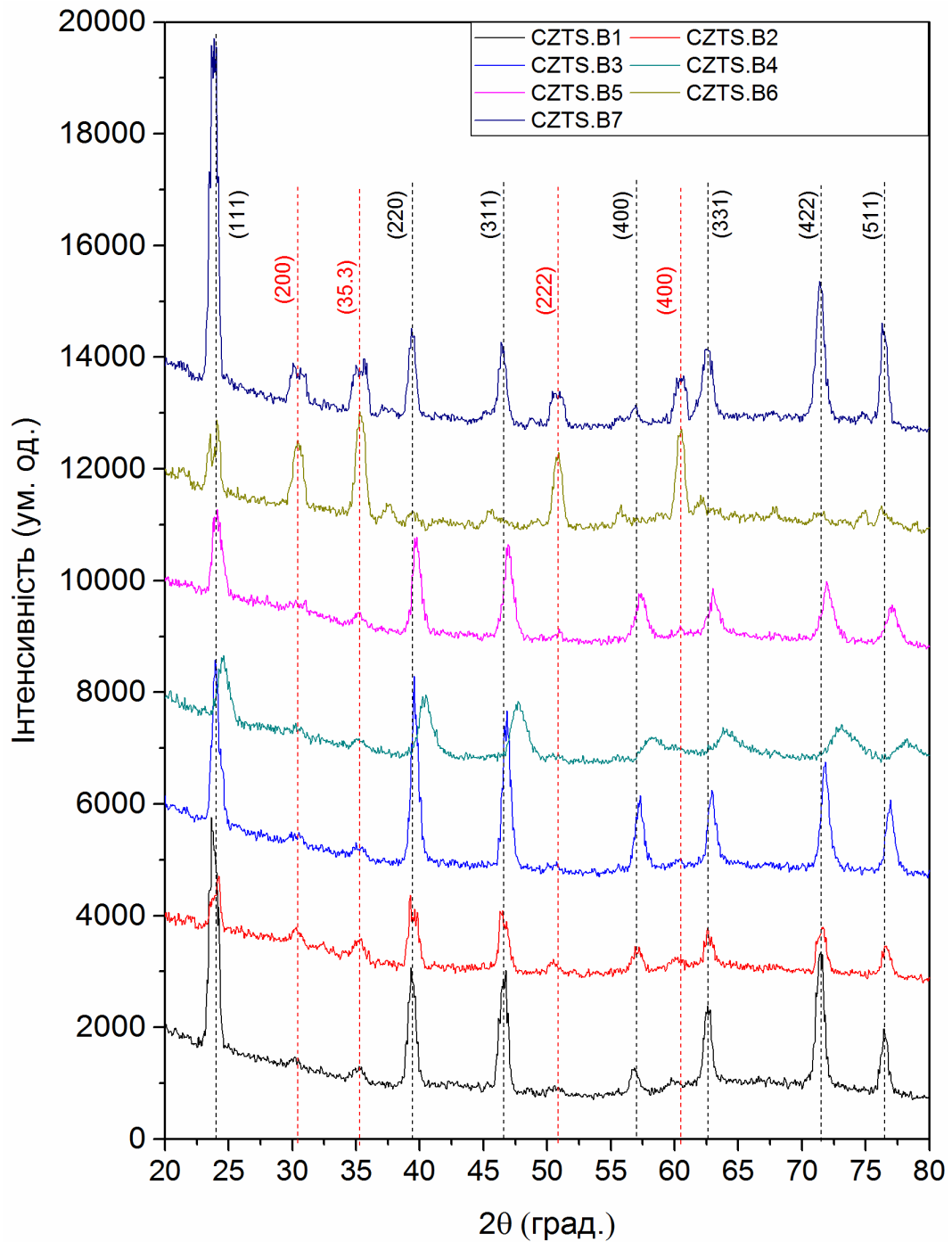


Рисунок 3.9 – Дифрактограми від плівок CZTS.B1 – CZTS.B7

Розрахунок значень полюсної густини показав, що плівки мають аксіальну текстуру росту в напрямку [111] (табл. 3.4). Слід зазначити, що осьова текстура росту в напрямку [111] у плівках II-VI зі структурою сфалерит характерна для плівок, отриманих вакуумними методами. Також встановлено, що якість текстури росту в тонких плівках слабо залежить від термічного відпалу.

Таблиця 3.3 – Структурні та субструктурні властивості плівок CZTS.A3 – CZTS.A7 до та після термічного відпалу.

Зразок	$a_{(111)}$, нм	a (Нельсон-Рілі), нм	$L_{(111)}$, нм	$a_{(111)}$, нм	a (Нельсон-Рілі), нм	$L_{(111)}$, нм
	До термічного відпалу			Після термічного відпалу		
CZTS.A3	0,65412	0,64697	15,2	0,65412	0,64421	16,2
CZTS.A4	0,65687	0,64758	17,7	0,65550	0,64405	17,6
CZTS.A5	0,65687	0,64703	16,2	0,65687	0,64363	16,4
CZTS.A6	0,65739	0,64775	17,1	0,65601	0,64413	16,6
CZTS.A7	0,65463	0,64827	15,9	0,65601	0,64678	15,5

Таблиця 3.4 – Орієнтаційний фактор за залежність полюсної густини P_i плівок від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для CZTS.A3 – CZTS.A7

Зразок	Орієнтаційний фактор f , ум.од.	Полюсна густина, P_i , ум.од.						
		(111) $\varphi=0.00$	(422) $\varphi=19.47$	(331) $\varphi=22.00$	(311) $\varphi=29.50$	(220) $\varphi=35.27$	(511) $\varphi=38.94$	(400) $\varphi=54.74$
До термічного відпалу								
CZTS.A3	1,31	0,83	1,23	0,47	0,09	0,02	4,06	0,30
CZTS.A4	1,16	0,71	1,36	0,60	0,14	0,04	3,65	0,45
CZTS.A5	1,44	0,78	0,92	0,37	0,06	0,02	4,45	0,38
CZTS.A6	1,36	0,73	1,19	0,40	0,10	0,03	4,12	0,43
CZTS.A7	1,32	0,74	0,95	0,38	0,08	0,02	4,47	0,35
Після термічного відпалу								
CZTS.A3	1,45	0,65	4,38	-	0,07	-	4,38	-
CZTS.A4	1,15	0,35	3,62	0,67	0,21	-	3,62	0,73
CZTS.A5	1,43	0,45	4,42	0,40	0,09	-	4,42	0,60
CZTS.A6	1,34	0,43	4,16	0,47	0,13	-	4,16	0,66
CZTS.A7	1,23	0,51	3,79	0,49	0,10	-	3,79	0,55

3.3 Оптичні властивості. Раманівські спектри

На рис. 3.10 представлені раманівські спектри від плівок CZTS, виміряні за кімнатної температури при довжині хвилі збуджувального випромінювання 785 нм. Спектри зразків включають піки моди $LO_1(\text{CdTe})$ на частоті близько 162 cm^{-1} , а також їх фононні повторення другого та третього порядку. Виникнення фононних повторень свідчить про високу кристалічну якість досліджуваних зразків.

Раманівські спектри зразків CZTS мають включати піки моди $LO_2(\text{ZnTe})$ на частоті 177 cm^{-1} , відповідно. Проте ця мода не є чітко видимою на раманівських спектрах на рівні шуму, що може бути зумовлено її низькою інтенсивністю внаслідок малої концентрації цинку.

У результаті дослідження раманівських спектрів полікристалічних плівок CZTS встановлено, що нанесені плівки є однофазними, не містять включень сторонніх та вторинних фаз, таких як CdTe, ZnTe, Te. Про це свідчить наявність на раманівських спектрах лише піків від CdTe- подібних мод фононних коливань, а також відсутність піків, положення яких відповідає чистим CdTe та ZnTe. Таким чином, раманівські дослідження плівок CZTS підтверджують результати досліджень методом РСА, а саме, що одержані плівки є достатньо однорідними та не містять вторинних фаз.

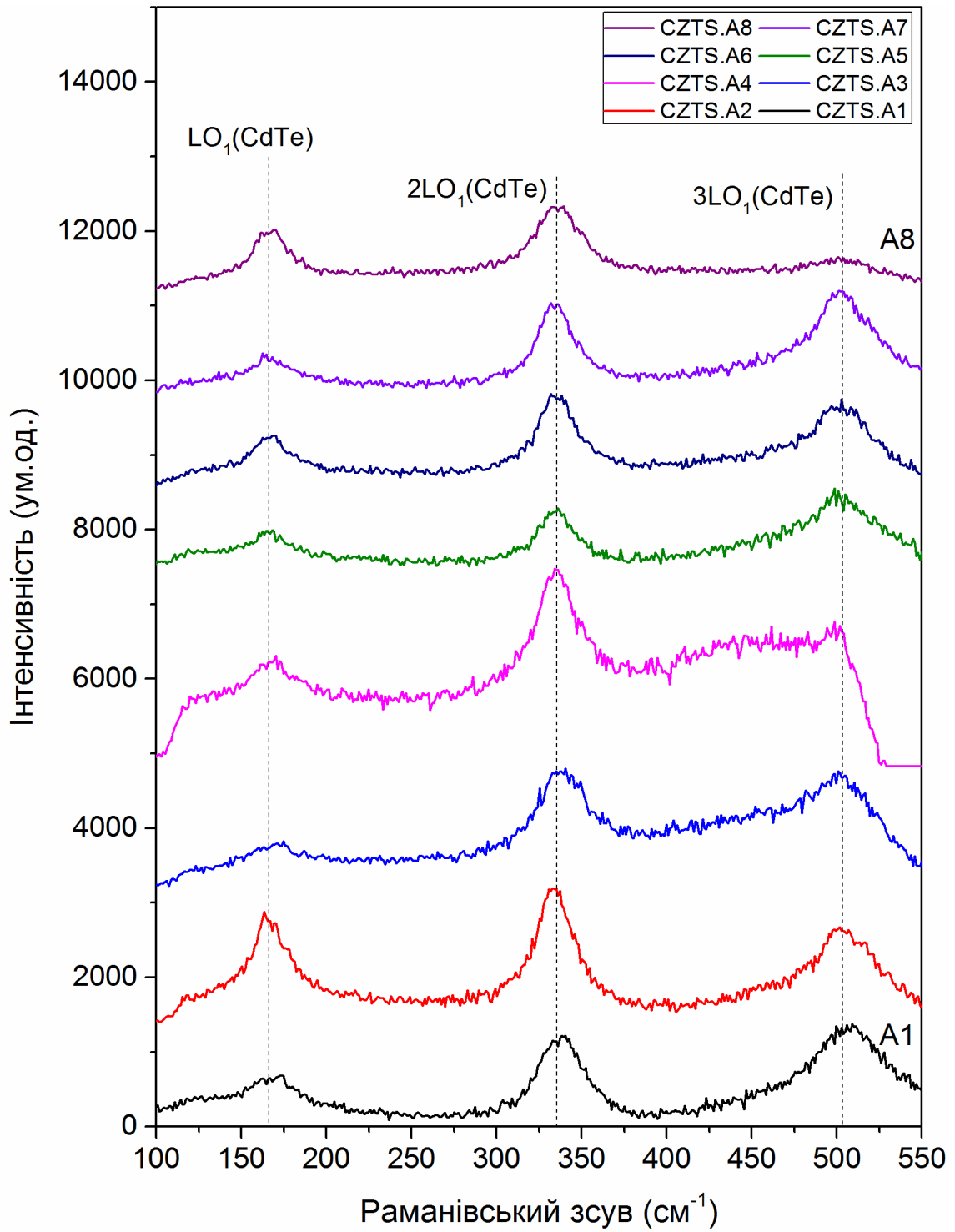


Рисунок 3.10 – Раманівські спектри від плівок CZTS.A1 – CZTS.A8 одержані при збудженні лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 785 нм

3.4 Електрофізичні властивості дослідних структур

На рис. 3.11 та рис. 3.12 представлені темнові (чорна суцільна лінія) ВАХ прототипів детекторних структур ІТО/CZTS/Au, та ВАХ при дії збуджуючого світлового випромінювання видимого діапазону (червона штрихована лінія). Зовнішній вигляд прототипа детекторної структури ІТО/CZTS/Au предсталений на рис. 3.13. Як видно з рис. 3.11 та 3.12, ВАХ мають нелінійну форму, що може бути спричинено утворенням гетеропереходу в структурі між плівкою CZT р-типу провідності та підшаром ІТО n-типу провідності, що нанесений на скло.

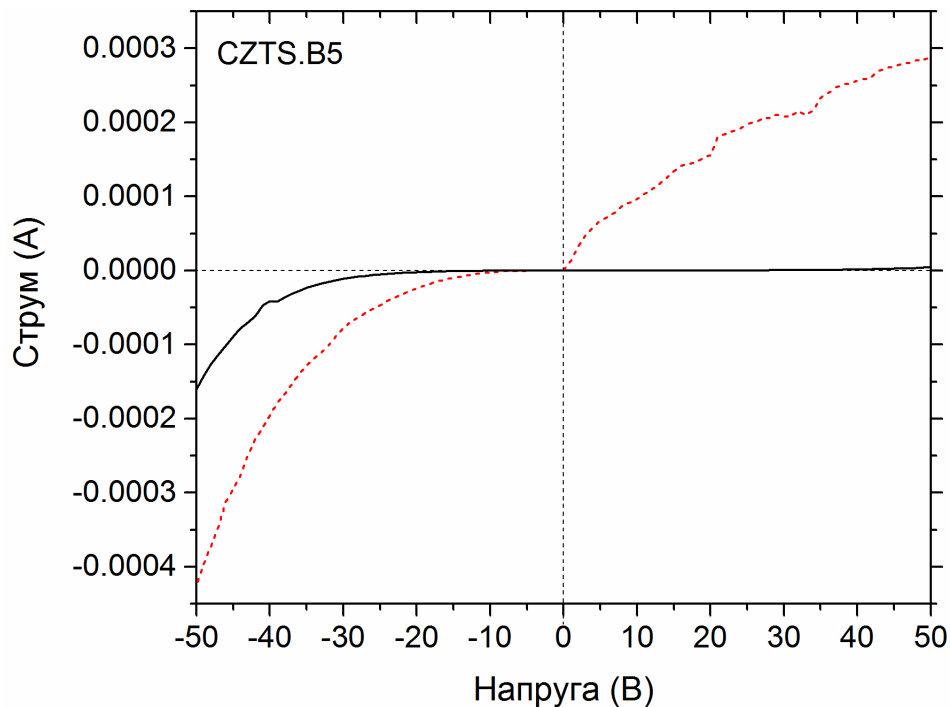


Рисунок 3.11 – Вольт-амперні характеристики детекторної структури ІТО/CZTS/Au на основі зразка CZTS.B5 у темноті (чорна лінія) та при освітленні білим світлом (червона штрихована лінія)

Як видно з рис. 3.11 та 3.12 сила струму детекторних структур при освітленні є значно більшою в порівнянні з темновими умовами, що свідчить про те, що вони є фоточутливими. Критерієм, за яким проводилася оцінка фоточутливості детекторів, вибране відношення R_I значення сили струму I_{light} під дією світла до сили струму I_{dark} в темноті ($R_I = I_{light}/I_{dark}$) для плівок CZTS. Для

детекторних структур на основі досліджуваних плівок CZTS значення R_I знаходилося в діапазоні 33,3 – 57,4, що свідчить про їх високу фоточутливість, а відповідно і гарні перспективи для дослідження в якості детекторів іонізуючого випромінювання.

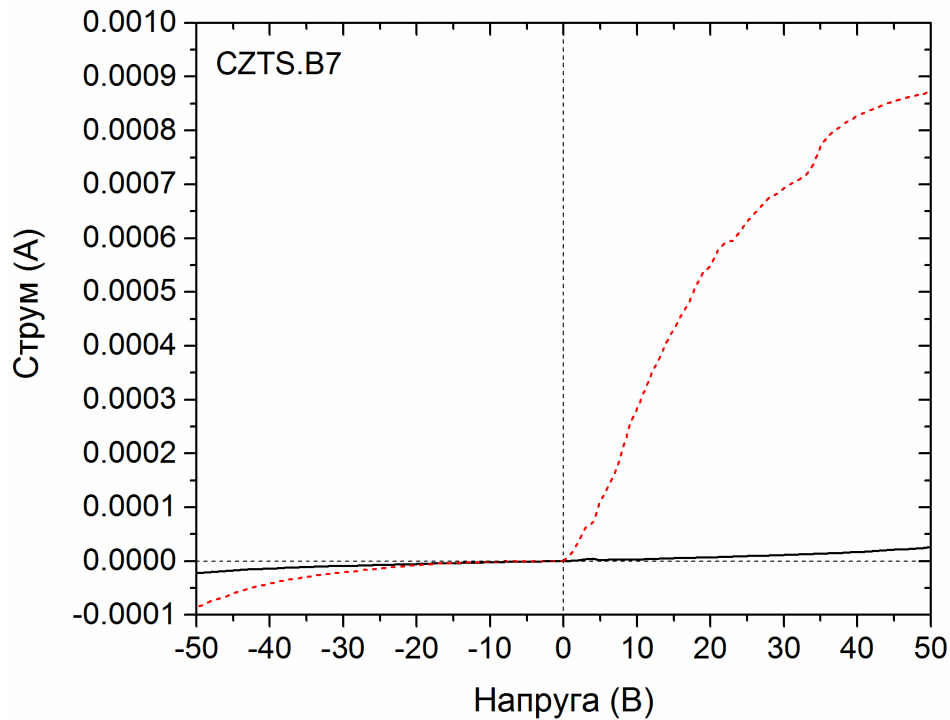


Рисунок 3.12 – Вольт-амперні характеристики детекторної структури ІТО/СZТS/Аu на основі зразка CZTS.B7 у темноті (чорна лінія) та при освітленні білим світлом (червона штрихована лінія)

Таблиця 3.5 – Фоточутливість детекторних структур на основі плівок CZTS

Зразок	I_{dark}, A	I_{light}, A	$R_I = I_{light} / I_{dark}$
CZTS.B5	0,000005	0,000287	57,4
CZTS.B6	0,000003	0,000109	36,3
CZTS.B7	0,000026	0,000866	33,3

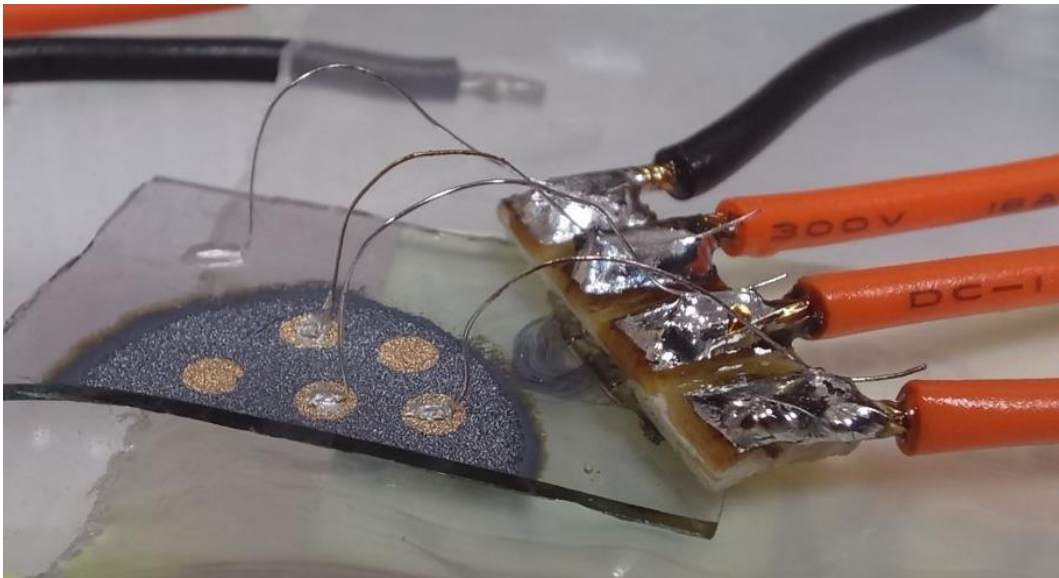


Рисунок 3.13 – Зовнішній вигляд прототипа детекторної структури
ITO/CZTS/Au

Отримані результати показують, що сполука CZTS має потенціал для використання як функціональні шари детекторів іонізуючого випромінювання. тонкоплівкових SE в якості шару поглинача з товщиною плівки від 3 мкм до 5 мкм. Тим не менш, для зменшення центрів рекомбінації та структурних дефектів, які суттєво впливають на ефективність роботи таких пристроїв, необхідно проводити післяростову обробку отриманих плівок.

ВИСНОВКИ

1. За результатами виконання 1-го етапу проекту було оптимізовано лабораторну технологію отримання полікристалічних плівок чотирикомпонентних твердих розчинів CdZnTeSe та CdMnTeSe шляхом удосконалення методу вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі. Завдяки цьому можливо контролювати процес вирощування полікристалічних плівок з наперед заданими структурними, оптичними та електрофізичними властивостями.

2. Визначено фізико-технологічні умови отримання високо текстурованих однофазних плівок конденсатів чотирикомпонентних твердих розчинів напівпровідникових сполук CdZnTeSe та CdMnTeSe (CZTSe та CMTSe) методом вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі. Встановлено, що оптимальними для одержання плівок з високою кристалічною якістю, придатних для приладового використання, є наступні режими: температура випарника 650 °C, температура підкладки 400 °C.

3. Досліджений вплив концентрації елементів селену на структурні властивості плівок CZTSe та CMTSe. Встановлено, що зміна збільшення концентрації селену відіграє значну роль у формуванні плівок конденсатів, при низьких концентраціях селену (до 2%) плівки були високотекстурованими, однофазними і мали високу кристалічну якість. Збільшення вмісту селену до 5% призвело до зниження якості текстури, виникнення вторинних фаз і суттєвого погіршення кристалічної якості.

4. Уперше проведено детальний аналіз впливу термічної обробки на конденсатів чотирикомпонентних твердих розчинів напівпровідникових сполук при використанні методу вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі на фазовий склад, морфологію поверхні та структурні властивості та оптичні властивості. Встановлено, що термічний відпал при температурі 450 °C протягом 8 годин в атмосфері аргону має слабкий вплив на

структурні та субструктурні властивості плівок, проте призводять до виникнення сторонніх фаз на поверхні плівок, таких як TeO_2 .

5. На основі одержаних плівок було створені прототипи детекторних структур ITO/CZTSe/Au , досліджено їх електрофізичні властивості. Вольтамперні характеристики виміряно в темнових умовах та під дією збуджуючого світлового випромінювання видимого діапазону. Встановлено, що плівки є фоточутливими, при цьому сила струму детектора при освітленні мала у більш ніж 30 разів більше значення, порівняно з темновими умовами.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Sordo S. del Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications / S. del Sordo, L. Abbene, E. Caroli [et al.] // *Sensors*. – 2009. – V. 9, №5. – P. 3491–3526.
2. Fiederle M. State of the art of (Cd, Zn) Te as gamma detector / M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – V. 197, №3. – P. 635–640.
3. Won J. H. The X-ray sensitivity of semi-insulating polycrystalline CdZnTe thick films / J. H. Won, K. H. Kim, J. H. Suh [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2008. – V. 591, №1. – P. 206–208. 128
4. Pérez Bueno J. Growth and characterization of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals with high Zn concentrations / J. Pérez Bueno, M. Rodriguez, O. Zelaya-Angel [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – V. 209, №4. – P. 701–708.
5. Mychko A. Laser-induced increase of resistivity and improvement of optical properties of CdZnTe crystal / A. Mychko, A. Medvid, E. Dauksta // *Journal of Crystal Growth*. – 2015. – V. 415. – P. 47–50
6. Знаменщиков, Я.В. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок CdZnTe та приладові структури на їх основі [Текст]: дисертація ... канд. фіз.-мат. наук, спец.: 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем / Я.В. Знаменщиков; наук. кер. В.В. Косяк. - Суми: СумДУ, 2019. - 150 с.
7. S. Kasap and P. Capper / *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* // Springer International Publishing, Cham. – 2017.
8. Bettelli M., Sarzi Amadè N., Zanettini S., Nasi L., Villani M., Abbene L., Principato F., Santi A., Pavesi M., Zappettini A. / Improved electroless platinum contacts on CdZnTe X- and γ -rays detectors // *Sci Rep*. – 2020. – V.10. – P.13762.
9. Li, Y.; Zha, G.; Wei, D.; Yang, F.; Dong, J.; Xi, S.; Xu, L.; Jie, W. / Effect of Deep-Level Defects on the Performance of CdZnTe Photon Counting Detectors // *Sensors*. – 2020. – V. 20. – P. 2032.

10. Roy U.N., Camarda G.S., Cui, Y. R. Gul, A. Hossain, G. Yang, J. Zazvorka, V. Dedic, J. Franc & R. B. James / Role of selenium addition to CdZnTe matrix for room-temperature radiation detector applications // *Sci Rep.* – 2019. – V.9. – 1620.
11. Roy U.N., Camarda G.S., Cui Y., Gul R., Yang G., Zazvorka J., Dedic V., Franc J., James R.B. / Evaluation of CdZnTeSe as a high-quality gamma-ray spectroscopic material with better compositional homogeneity and reduced defects // *Scientific Reports.* – 2019. – V.9(1) . – P.7303
12. A. Yakimov, D. J. Smith, J. Choi, S. L. Araujo in *Hard X-Ray, Gamma-Ray, Neutron Detect. Phys. XXI*, edited by A. Burger, R. B. James, and S. A. Payne / Growth and characterization of detector-grade CdZnTeSe by horizontal Bridgman technique // *SPIE.* – 2019. – P. 62.
13. Xiuying Gao, Hui Sun, Dingyu Yang, Peihua Wangyang, Chaofu Zhang, Xinghua Zhu / Large-area CdZnTe thick film based array X-ray detector // *Vacuum.* – 2020. – P.109855
14. T. Zou, J. Huang, Y. Hu, K. Tang, Z. Zhang, X. Zhou, Y. Shen, J. Zhang, L. Wang, Y. Lu / CdZnTe thick film radiation detectors with B and Ga co-doped ZnO contacts // *Surf. Coatings Technol.* – 2019. – V.360. – P.64
15. U. N. Roy, G. S. Camarda, Y. Cui, R. B. James / Characterization of large-volume Frisch grid detector fabricated from as-grown CdZnTeSe // *Appl. Phys. Lett.* – 2019. – V.115. – P.242102
16. M. Rejhon, V. Dědič, L. Beran, U. N. Roy, J. Franc, R. B. James / Investigation of Deep Levels in CdZnTeSe Crystal and Their Effect on the Internal Electric Field of CdZnTeSe Gamma-Ray Detector // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* – 2019. – V. 66(8) . – P. 1952-1958,
17. Stolyarova S. Structure of CdZnTe films on glass / S. Stolyarova, F. Edelman, A. Chack [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2008. – V. 41, №6. – P. 065402.

18. Hallani G. E. Optical properties of thin ternary semiconductor alloys CdZnTe prepared by hot wall evaporation technique / G. E. Hallani, A. Ryah, N. Hassanain [et al.] // 2011. – P. 1897–1899.
19. Lee S. H. Sputtered Cd_{1-x}Zn_xTe films for top junctions in tandem solar cells / S. H. Lee, A. Gupta, S. Wang [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2005. – V. 86, №4. – P. 551–563.
20. Lee S. H. Polycrystalline sputtered Cd(Zn, Mn)Te films for top cells in PV tandem structures / S. H. Lee, A. Gupta, A. D. Compaan // Physica Status Solidi (C). – 2004. – V. 1, №4. – P. 1042–1045.
21. Mahawela P. II–VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures / P. Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2005. – V. 116, №3. – P. 283–291.
22. Cai L. Preparation of polycrystalline CdZnTe thick film schottky diode for ultraviolet detectors / L. Cai, L. Wang, J. Huang [et al.] // Vacuum. – 2013. – V. 88, №1. – P. 28–31
23. Tang K. Cd_{1-x}Zn_xTe photodetectors with transparent conductive ZnO contacts / K. Tang, J. Huang, Y. Lu [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – V. 433. – P. 177–180.
24. R. Triboulet CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nanostructures, crystal growth, surfaces and applications: crystal growth, surfaces and applications / R. Triboulet, P. Siffert. – Amsterdam : Elsevier, 2010. – ISBN 9780080464091.
25. Morse E. C. Analytical methods for nonproliferation / E. C. Morse. – Springer, 2016.
26. Denton A. R. Vegards law / A. R. Denton, N. W. Ashcroft // Physical Review A. – 1991. – V. 43, №6. – P. 3161–3164.
27. Schenk M. Validity of the lattice-parameter Vegard-rule in Cd_{1-x}Zn_xTe solid solutions / M. Schenk, I. Hähnert, L. T. H. Duong, H.-H. Niebsch // Crystal Research and Technology. – 1996. – V. 31, №5. – P. 665–672.

28. Aydinli A. Polycrystalline Cd_{1-x}Zn_xTe thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente // Solid State Communications. – 1991. – V. 80, №7. – P. 5–8.
29. del Sordo S. et al. Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications // Sensors. 2009. Vol. 9, № 5. P. 3491–3526.
30. Doty F.P. Properties of CdZnTe crystals grown by a high pressure Bridgman method // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. publisher, 1992. Vol. 10, № 4. P. 1418–1422.
31. Rodríguez M.E. et al. On the Thermal and Structural Properties of Cd_{1-x}Zn_xTe in the Range $0 < x < 0.3$ // Physica Status Solidi (a). 1996. Vol. 158, № 1. P. 67–72.
32. Reno J.L., Jones E.D. Determination of the dependence of the band-gap energy on composition for Cd_{1-x}Zn_xTe // Physical Review B. city, 1992. Vol. 45, № 3. P. 1440–1442.
33. Stolyarova S. et al. Structure of CdZnTe films on glass // Journal of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, № 6. P. 065402.
34. Georgobiani A.N. Wide-band II-VI semiconductors and the prospects of their application // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. Uspekhi Fizicheskikh Nauk (UFN) Journal, 1974. Vol. 113, № 5. P. 129.
35. Bhargava R.N. Properties of wide bandgap II-VI semiconductors. London: INSPEC, 1997. 320 p.
36. Kasap S., Capper P. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Berlin: Springer, 2007. 1406 p.
37. Новоселова А.В., Лазарев В.Б. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник. Москва: Наука, 1979. 339 p.
38. Берченко Н., Кревс В., Средин В. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Москва: Воениздат, 1982. 208 p.
39. Schlesinger T.E.E., James R.B. Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications. San Diego: Academic Press Inc., 1995. 625 p.

40. Berger L.I. Lev I. Semiconductor materials. CRC Press, 1997. 472 p.
41. Wang J. Wide-bandgap II–VI semiconductors: growth and properties / J. Wang, M. Isshiki // Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. – 2007. – P. 325–342.
42. Yasuda K. Electrical and optical properties of iodine doped CdZnTe layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy / K. Yasuda, K. Kojima, K. Mori [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 1998. – V. 27, №6. – P. 527– 531.
43. Sudharsanan R. Deposition and characterization of CdZnTe thin films for gas microstrip detectors / R. Sudharsanan, N. H. Karam, W. D. Halverson [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1997. – V. 44, №3 Part 1. – P. 665–670.
44. Ringel S. A. A study of polycrystalline Cd (Zn, Mn) Te/CdS films and interfaces / S. A. Ringel, R. Sudharsanan, A. Rohatgi, W. B. Carter // Journal of Electronic Materials. – 1989. – V. 19, №3. – P. 259–263.
45. Chander S. Effect of substrates on structural, optical, electrical and morphological properties of evaporated polycrystalline CdZnTe thin films / S. Chander, A. Purohit, S. L. Patel, M. S. Dhaka // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2017. – V. 89. – P. 29–32.
46. Dhere R. Investigation of CdZnTe for thin-film tandem solar cell applications / R. Dhere, T. Gessert, J. Zhou [et al.] // Materials Research Society Symposium - Proceedings. – 2003. – V. 763. – P. 409–414.
47. Zhou H. Effect of Al-induced crystallization on CdZnTe thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering / H. Zhou, D. Zeng, S. Pan // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2013. 132 – V. 698. – P. 81–83.
48. Zeng D. M. Effect of film thickness on the structural and physical properties of CdZnTe thin films / D. M. Zeng, W. Q. Jie, H. Zhou [et al.] // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 194–196. – P. 2312–2316.
49. Amin N. Effect of ZnTe and CdZnTe alloys at the back contact of 1- μm -thick CdTe thin film solar cells / N. Amin, A. Yamada, M. Konagai // Japanese Journal

of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers. – 2002. – V. 41, №5 A. – P. 2834–2841.

50. Tang Y. High quality CdZnTe (100)/Si crystal films grown by HWE / Y. Tang, H. Road, Y. Yin, T. Chen // *Journal of Crystal Growth*. – №2. – P. 2–5.

51. Prabakar K. Microstructure, raman and optical studies on Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te thin films / K. Prabakar, S. Venkatachalam, Y. L. Jeyachandran [et al.] // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2004. – V. 107, №1. – P. 99–105.

52. Xu H. The dependence of Zn content on thermal treatments for Cd_{1-x}Zn_xTe thin films deposited by close-spaced sublimation / H. Xu, R. Xu, J. Huang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 305. – P. 477–480.

53. Huang J. Growth of high quality CdZnTe films by close-spaced sublimation method / J. Huang, L. J. Wang, K. Tang [et al.] // *Physics Procedia*. – 2012. – V. 32. – P. 161–164.

54. Tao J. Interface chemistry of CdZnTe films studied by a peel-off approach / J. Tao, H. Xu, Y. Zhang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 388. – P. 180–184.

55. Gao J. One-step fast deposition of thick epitaxial CdZnTe film on (001)GaAs by close-spaced sublimation / J. Gao, W. Jie, Y. Yuan [et al.] // *CrystEngComm*. – 2012. – V. 14, №5. – P. 1790–1794.

56. Kosyak V. Composition dependence of structural and optical properties of 130 Cd_{1-x}Zn_xTe thick films obtained by the close-spaced sublimation / V. Kosyak, Y. Znamenshchykov, A. Čerškus [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 682. – P. 543–551.

57. Hallani G. E. Optical properties of thin ternary semiconductor alloys CdZnTe prepared by hot wall evaporation technique / G. E. Hallani, A. Ryah, N. Hassanain [et al.] // 2011. – P. 1897–1899.

58. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V.

Kosyak, A. Opanasyuk, P. M. Bukivskij, Y. P. Gnatenko // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – V. 312, №10. – P. 1726–1730.

59. Kurbatov D. Morfological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk [et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. – 2008. – V. 103, №1. – P. 32–40.

60. Zhang Y. A novel intermediate layer for Au/CdZnTe/FTO photoconductive structure / Y. Zhang, L. Wang, R. Xu [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 388. – P. 589–592.

61. Kim K. H. Passivation of Semi-insulating Polycrystalline CdZnTe Films / K. H. Kim, J. H. Won, S. H. Cho [et al.] // 2008. – V. 53, №1. – P. 317–321.

62. Niraula M. MOVPE growth of thick single crystal CdZnTe epitaxial layers on si substrates for nuclear radiation detector development / M. Niraula, K. Yasuda, S. Namba [et al.] // *IEEE transactions on nuclear science*. – 2013. – V. 60, №4. – P. 2859–2863.

63. Zha G. Resistive switching properties in CdZnTe films / G. Zha, Y. Lin, D. Zeng [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 106, №6. – P. 062103.

64. Prasada Rao K. Characterization of two-source evaporated cadmium zinc telluride thin films / K. Prasada Rao, O. M. Hussain, K. T. R. Reddy [et al.] // *Optical Materials*. – 1996. – V. 5, №1–2. – P. 63–68.

65. McCandless B. E. Cadmium zinc telluride films for wide band gap solar cells / B. E. McCandless // *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002*. – 2002. – P. 488–491.

66. Tobeñas S. Growth of Cd_{1-x}Zn_xTe epitaxial layers by isothermal closed space sublimation / S. Tobeñas, E. M. Larramendi, E. Purón [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – V. 234, №2–3. – P. 311–317.

67. Melo O. de Graded composition Cd_{1-x}Zn_xTe films grown by isothermal close space sublimation technique / O. de Melo, A. Domnguez, K. Gutierrez Z-B [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2015. – V. 138. – P. 17– 21

68. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. получение и измерение рентгенограмм: справочное руководство / Л. И. Миркин. – Москва : Москва:Наука, 1976.
69. Калинин И. П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И. П. Калинин. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978.
70. Hultgren R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins. – Metals Park: Amer. Soc. 140 Metals., 1973.
71. Воробьев Ю. В. Методы исследования полупроводников / Ю. В. Воробьев, В. И. Добровольский, В. И. Стриха. – Київ : Вища школа, 1988.
72. Павлов А. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / А. П. Павлов. – Москва : Высшая школа, 1987.