

УДК [538.975+539.234]:669.73
КП
№ держреєстрації 0110U001151
Інв. №

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Сумський державний університет
(СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2
тел.: (0542) 39-23-72, факс: (0542) 33-40-58

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д.ф.-м.н., професор

_____ А.М. Черноус
2010.12.28

ЗВІТ

про науково-дослідну роботу

**«ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ
КАДМІЮ І ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ДЛЯ
СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА ДЕТЕКТОРІВ ВИПРОМІНЮВАННЯ»
(проміжний)**

Начальник НДЧ
к.т.н., доцент

В.А. Осіпов



Керівник НДР
к. ф.-м. н., доцент

А.С. Опанасюк

2010

Рукопис закінчено 20 грудня 2010 р.
Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,
протокол № 6 от 23.12.2010

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: провідний науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	(2010.12.20)	А.С.Опанасюк Вступ, висновки, розділ 1
Провідний науковий співробітник, докт. фіз.-мат. наук, професор	 (2010.12.20)	Ю.П. Гнатенко розділ 2, висновки
Науковий співробітник	(2010.12.20)	І.О. Фарина підрозділ 3.1
Науковий співробітник	 (2010.12.20)	П.М. Буківський розділ 3.2
Науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	(2010.12.20)	Д.І. Курбатов підрозділ 3.3-3.4
Ст. викладач, канд. фіз.-мат. наук	(2010.12.20)	В.В. Косяк підрозділ 3.5, 4.3
Асистент, канд. фіз.-мат. наук	(2010.12.20)	М.М. Колесник підрозділ 4.1
Доцент, канд. фіз.-мат. наук	(2010.12.20)	Н.М. Опанасюк підрозділ 4.2
Лаборант	(2010.12.20)	О.О. Конева підрозділ 2.3
Лаборант	(2010.12.20)	Д.Ю. Куропятник підрозділ 2.3

РЕФЕРАТ

Проміжний звіт про НДР: 111 стор., 48 рис., 5 табл., 116 літературних джерел.

Об'єкт досліджень: процеси структуро- та фазоутворення у тонких і товстих плівках CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, одержаних методом квазізамкненого об'єма (КЗО) на неорієнтованих підкладках і підшарах інших халькогенідів, їх вплив на оптичні, люмінесцентні, електричні властивості шарів, ансамбль точкових дефектів (ТД) матеріалу.

Предмет досліджень: структурні, оптичні, люмінесцентні, електрофізичні властивості, елементний склад та ансамбль ТД вакуумних конденсатів CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, буферних і віконних шарів, створення приладових структур на основі гетеропереходів та структур метал – напівпровідник.

Мета роботи: З'ясування можливості використання товстоплівкових структур на основі CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ для детектування жорсткого випромінювання, як тонкоплівкових адсорбуючих шарів фотодетекторів і сонячних елементів. Оптимізація структурних, люмінесцентних та електрофізичних характеристик базових шарів на основі CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ для їх подальшого використання у приладах мікроелектроніки.

У роботі розглянуті принципи роботи основних типів твердотільних детекторів жорсткого випромінювання. Вивчені конструкції детекторів на основі товстих плівок CdTe. З'ясовано вплив дефектів структури сполук A_2B_6 на їх оптичні та електрофізичні характеристики. Визначені умови отримання плівок з оптимальною для приладового використання дефектною структурою. Досліджені деякі оптичні характеристики плівок твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та визначено вміст у плівках марганцю.

СПОЛУКИ A_2B_6 , ТВЕРДІ РОЗЧИНИ, ПЛІВКИ, ДЕТЕКТОРИ, СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, СТРУКТУРА, ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1	
ПРИНЦИПИ РОБОТИ ДЕТЕКТОРІВ ІОНІЗУЮЧИХ ВИПРОМІНЮВАНЬ І МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЇХ ВИГОТОВЛЕННЯ.....	9
1.1 Основні типи детекторів жорсткого випромінювання.....	10
1.2 Основні процеси при детектуванні жорсткого випромінювання.....	14
1.3 Вибір оптимального матеріалу для детекторів жорсткого випромінювання.....	16
1.3.1 Кремній і германій.....	24
1.3.2 Телурид кадмію.....	24
1.3.3 Твердий розчин $Cd_{1-x}Zn_xTe$	29
1.3.4 Твердий розчин $Cd_{1-x}Mn_xTe$	36
1.4 Детектори на основі плівок $CdTe$, $Cd_{1-x}Zn_xTe$	38
Висновки до розділу 1.....	42
РОЗДІЛ 2	
ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ПЛІВОК СПОЛУК A_2B_6 ДЛЯ ПРИЛАДОВОГО ВИКОРИСТАННЯ.....	43
2.1 Вплив основних видів структурних дефектів на оптичні та електрофізичні властивості плівок сполук A_2B_6	43
2.2 Основні вимоги до структури плівок халькогенідних сполук для приладового використання.....	48
2.3 Співставлення методів отримання плівок халькогенідів.....	49
Висновки до розділу 2.....	52

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАТІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ
ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ КЗО.....53

3.1 Механізми росту та морфологія поверхні плівок.....53

3.2 Фазовий склад плівок халькогенідів.....60

3.3 Текстурованість плівок..... 64

3.4 Субструктурні особливості плівок сполук A_2B_6 663.5 Врахування процесів випаровування, перенесення та конденсації
при одержанні тонких плівок телуриду кадмію у КЗО.....76

Висновки до розділу 3.....86

РОЗДІЛ 4

ОТРИМАННЯ ПЛІВОК $Cd_{1-x}Mn_xTe$ З МАЛИМ ВМІСТОМ
МАРГАНЦЮ.....88

4.1 Розрахунок тиску компонентів сполуки.....88

4.2 Вимірювання ширини ЗЗ матеріалу плівок.....90

4.3 Визначення вмісту марганцю у шарах.....94

Висновки до розділу 4.....97

ВИСНОВКИ.....98

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....100

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО - квазізамкнений об'єм

ЗЗ - заборонена зона

ТД - точкові дефекти

ЛС - локалізовані стани

НРВ - метод Бриджмена під високим тиском

CZT - сполука $Cd_{1-x}Zn_xTe$

ДП – дефекти пакування

ОКР – області когерентного розсіювання

RBS – резерфордівське зворотне розсіювання

ВСТУП

Монокристали високоомного телуриду кадмію легованого хлором CdTe (Cl) вже досить довгий час використовуються як базовий матеріал для виготовлення детекторів різних типів жорсткого випромінювання [1-3]. Останні роки спостерігається тенденція до заміни CdTe (Cl) твердими трикомпонентними розчинами, перш за все такими, що містять Zn. Це пояснюється низкою суттєвих переваг цих твердих розчинів перед двокомпонентною сполукою, а саме: високим питомим опором матеріалу, можливістю регулювання ширини забороненої зони (ЗЗ) за рахунок зміни складу та ін. [4-13]. Останнім часом, як альтернатива традиційному твердому розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$, все більшу увагу привертає твердий розчин $Cd_{1-x}Mn_xTe$, який є більш стійким до опромінення, має меншу ймовірність утворення преципітатів та дуже високий питомий опір, тощо [14-16]. Все це робить розчин $Cd_{1-x}Mn_xTe$ досить перспективним матеріалом для детекторів рентгенівського та гамма випромінювання. Окрім вказаного, завдяки деяким фізико-хімічним особливостям, твердий розчин $Cd_{1-x}Mn_xTe$ також розглядається альтернативою телуриду кадмію при використанні як поглинаючий шар тонкоплівкових сонячних елементів та фотодетекторів [17].

З метою зниження вартості детекторів випромінювання в останні роки запропоновано замість об'ємних монокристалів використовувати товсті (до 100 мкм) структурно досконалі монокристалічні та полікристалічні плівки телуриду кадмію [18-21]. З цією ж метою можуть бути використані і плівки інших сполук A_2B_6 та потрійних твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Однак можливості використання плівкових шарів сполук халькогенідів для детектування жорсткого випромінювання у наш час практично не досліджені, а відповідні роботи зі створення плівкових детекторів практично відсутні. Оскільки детектори

жорсткого випромінювання, сонячні елементи та фотодетектори являють собою багат шарові структури на основі контактів метал-напівпровідник, гомо- та гетеропереходів виникає також проблема вибору та оптимізації буферних і віконних шарів таких пристроїв.

Актуальність теми. Детектори жорсткого випромінювання на основі товстих плівок CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe та ряду інших сполук групи A₂B₆ завдяки низькій вартості та технологічності можуть знайти широке використання у різних областях науки та техніки.

Мета роботи. З'ясування можливості використання товстопліткових структур на основі CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe та деяких інших халькогенідних сполук для детектування жорсткого випромінювання і тонкопліткових для адсорбуючих шарів фотодетекторів та сонячних елементів. Оптимізація структурних, люмінесцентних та електрофізичних характеристик базових шарів на основі цих сполук та буферних і віконних шарів до них з метою створення приладових структур.

РОЗДІЛ 1

ПРИНЦИПИ РОБОТИ ДЕТЕКТОРІВ ІОНІЗУЮЧИХ ВИПРОМІНЮВАНЬ І МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЇХ ВИГОТОВЛЕННЯ

Процеси, що супроводжуються ядерним випромінюванням, широко використовуються в енергетиці, промисловості, медицині і наукових дослідженнях [22-23]. Їх застосування відкриває необмежені перспективи, проте вимагає і особливого підходу до контролю процесу і забезпечення безпеки персоналу.

Відкриття радіоактивності показало, наскільки обмежений набір природних рецепторів має людський організм. Такий істотний чинник небезпеки, як жорстке випромінювання при ядерному розпаді, може сприйматися людиною лише після тривалої взаємодії з тканинами тіла, що наносить організму часом непоправні ушкодження. Тому, практично з моменту відкриття "невидимих променів", постало питання про створення детекторів іонізуючих випромінювань, покликаних розширити можливості людини у контролі цього явища, які б дозволили вимірювати інтенсивність і визначати енергетичний спектр випромінювання.

Робота зі створення напівпровідникових детекторів різної конструкції і на основі різних матеріалів, що працюють при кімнатній температурі, проводиться вже протягом декількох десятиріч [1, 22]. Початкова мета – отримати пропорційні датчики була досягнута ще у 70 роках ХХ сторіччя. Після цього була поставлена задача наблизитися до характеристик детекторів на основі Si (Li) та високочистого Ge (HP Ge), які охолоджуються різким азотом. Значний успіх у цьому напрямку був досягнутий завдяки використанню нових детекторних матеріалів таких як HgI_2 , CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та ін.

1.1 Основні типи детекторів жорсткого випромінювання

З безлічі розроблених конструкцій детекторів іонізуючих випромінювань нині найбільш поширеними є газові іонізаційні камери, датчики типу "сцинтилятор-фотоприймач", а також напівпровідникові детектори [22]. Прилади на основі напівпровідників мають ряд переваг порівняно з газовими: при поглинанні випромінювання на утворення електронно-діркової пари потрібна на порядок менша енергія; внаслідок великої густини матеріалу вони мають кращі гальмівні властивості тощо. Це приводить до того, що розрізнявальна здатність твердотільних детекторів є кращою, а їх розміри значно менші ніж у газових [1].

Система сцинтилятор-фотоприймач представляє собою кристал-сцинтилятор (рис. 1.1) в якому під дією жорсткого випромінювання виникають електронно-діркові пари з наступною їх рекомбінацією з люмінісценцією в області довжин хвиль до якої є фоточутливим фотоприймач. Таким чином, жорстке випромінювання у сцинтиляторі перетворюється в електромагнітне меншої частоти, а потім у фотоприймачі в електричний сигнал [24].

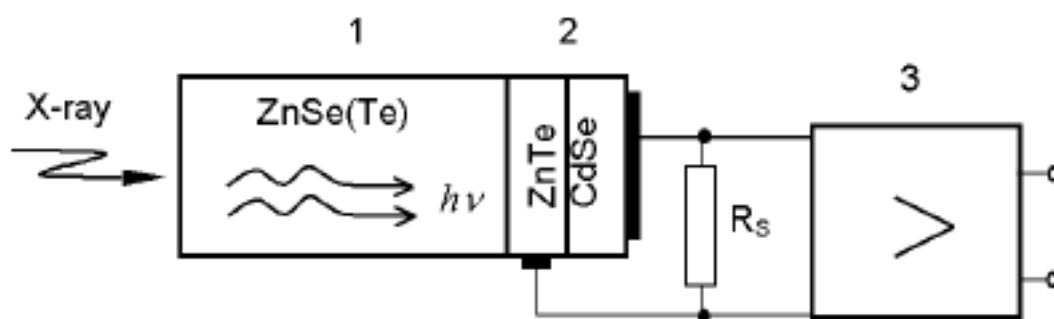


Рисунок 1.1 — Будова детектору сцинтилятор ZnSe(Te) (1) – фотоприймач *p*-ZnTe—*n*-CdSe (2). Реєструюча система (3)

Для ефективної реєстрації сигналу область фоточутливості приймача повинна бути узгоджена з довжиною хвилі що випромінює сцинтилятор. У цьому сенсі великий інтерес представляють сцинтилятори на основі сполук A_2B_6 легованих ізовалентними домішками, які мають максимальний серед відомих матеріалів коефіцієнт узгодження спектрів власного випромінювання зі спектром фоточутливості кремнієвих фотодетекторів [24].

Системи сцинтилятор-фотоприймач можуть забезпечити рішення великого числа завдань реєстрації іонізуючого випромінювання потужністю до 10^6 Гр у діапазоні енергій $E_p=(0,01 - 20)$ МеВ. Матеріал сцинтилятора при цьому повинен мати: високий енергетичний вихід і швидкодію, хорошу прозорість для радіолюмінесцентного випромінювання, стійкість до дії вологи, температури, радіації та ін. Цим вимогам значною мірою відповідають монокристали CdS і ZnSe, леговані ізовалентною домішкою Те (О). Залежно від концентрації і виду легуючої домішки, максимум люмінесцентного випромінювання таких матеріалів припадає на довжину хвилі $\lambda=(590-640)$ нм, а ефективність конверсії випромінювання складає $\eta=(19-20)\%$, що на 3-6% вище ніж у кристалів CsI (Тl) [24-25].

Дослідження показують, що монокристали ZnSe, леговані ізовалентною домішкою можуть бути успішно використані як детектори заряджених часток і низькоенергетичного ($E_p<(20-100)$ кеВ) рентгенівського випромінювання. Крім того, поєднання сцинтиляційних і напівпровідникових властивостей дозволяє створювати фотоприймач безпосередньо на поверхні кристала сцинтилятора (так звані інтегровані структури). Досягнута у наш час дозова чутливість інтегральних детекторів p -CdTe — n -CdS(Те) і p -ZnTe — n -ZnSe (Те) складає біля 10^{-7} А·см⁻²·Р⁻¹ година. Було також встановлено, що темновий струм гетероперехіда p -CdTe — n -CdS(Те) більше ніж на порядок менший J_T кремнієвих діодів, а також

корисного сигналу інтегрального детектора. Вказані обставини у сукупності з перевагами монолітності конструкції роблять можливою експлуатацію таких детекторів при нульовому зміщенні. Подальше підвищення експлуатаційних характеристик детекторів іонізуючих випромінювань даної конструкції пов'язане з поліпшенням параметрів як окремих елементів пари, так і системи в цілому [24-29].

Останнім часом особливу увагу привертають інтегровані багат шарові структури $n\text{-CdSe} - p\text{-ZnTe} - \text{ZnSe (Te)}$ та деякі інші [25-29]. Це пов'язано з тим, що область фоточутливості гетероперехіда $n\text{-CdSe} - p\text{-ZnTe}$ добре узгоджена з положенням максимуму люмінесценції сцинтилятора ZnSe (Te) (рис. 1.2). Крім того ці матеріали мають найкращу відповідність періодів кристалічних ґраток серед усіх сполук A_2B_6 , що дозволяє отримувати гетеропереходи з межею розділу близькою до ідеальної. У цій системі сцинтилятором виступає монокристал ZnSe (Te) , а гетероперехід виконаний у вигляді плівкової структури. Повністю плівкові структури не вивчалися.

Напівпровідникові детектори працюють за принципом генерації нерівноважних носіїв заряду у матеріалі під дією різного роду (α , p , X , γ) ядерних випромінювань з наступною їх сепарацією (рис. 1.3) [1]. Подібні детектори зараз активно досліджуються і удосконалюються завдяки таким їх перевагам як компактність, широкий діапазон енергій випромінювань, що детектуються, низьке енергоспоживання, пряме перетворення енергії випромінювання в електричний сигнал, можливість функціонування при кімнатній температурі, висока ефективність і енергетичне розрізнення.

Унікальний набір властивостей напівпровідникових детекторів дозволяє з їх допомогою вирішувати завдання, не доступні пристроям інших типів [1, 22].

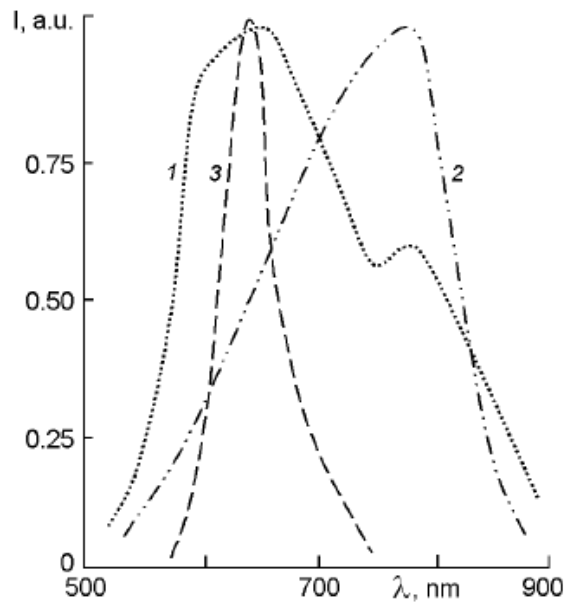


Рисунок 1.2 — Розподіл спектральної чутливості для фотодетекторів $p\text{-ZnTe}—n\text{-CdSe}$ з різною концентрацією домішок у шарі CdSe: $n=2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (1), $n=3,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (2) та спектр люмінесценції сцинтилятора ZnSe (Te) (3)

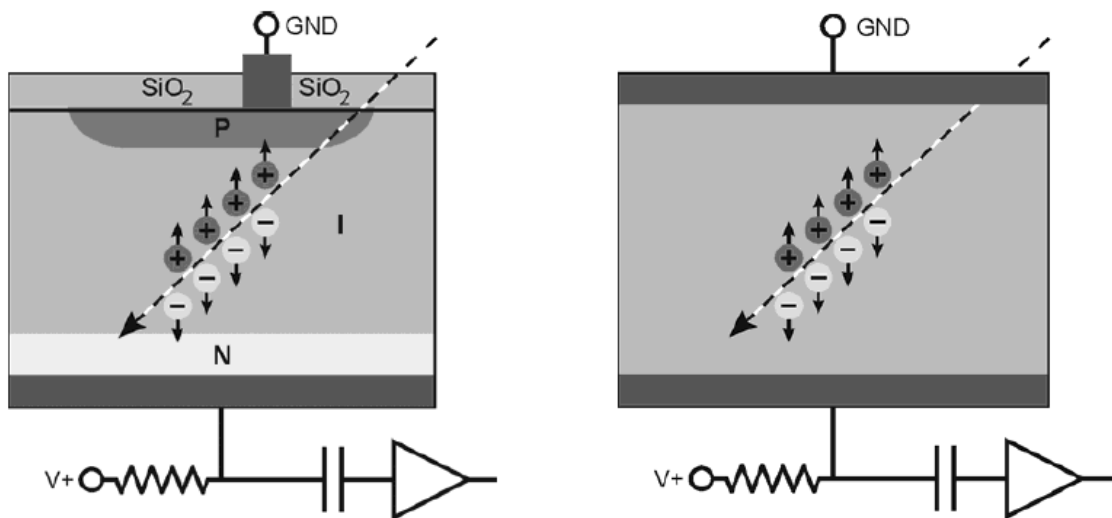


Рисунок 1.3 — Схема роботи спектрометра жорсткого випромінювання на основі напівпровідникового детектора з $p-i-n$ структурою (а), омичними контактами (б)

Найчастіше напівпровідниковий детектор являє собою напівпровідник з нанесеними на його протилежні грані металеві контактами, тобто він представляє собою структуру метал-напівпровідник-метал [1, 22]. Електрофізичні і детектувальні характеристики такої структури залежать як від властивостей самого напівпровідникового матеріалу, так і від властивостей межі розділу метал-напівпровідник, матеріалу і способу виготовлення контакту.

При виготовленні напівпровідникових детекторів гамма-випромінювання використовуються контакти двох різних типів: що випрямляють (бар'єрні) і омічні [1]. Омічні контакти призначені для пасивного підключення напівпровідника до зовнішнього електричного кола, тому вони повинні мати сталий і гранично низький електроопір. Випрямляючі контакти (бар'єри Шотки) є активними елементами електронних схем, вони характеризуються нелінійною вольт-амперною характеристикою (ВАХ) і у багатьох відношеннях аналогічні діодам на основі гомо- та гетеропереходів [30-31]. Найкраще енергетичне розрізнення при реєстрації гамма-квантів мають детектори з бар'єрними контактами, що обумовлено низькими значеннями струму втрат і відповідно рівнями шумів. Існують також конструкції детекторів з гомо- та гетеропереходами.

1.2 Основні процеси при детектуванні жорсткого випромінювання

При опроміненні жорстким випромінюванням можуть реалізуватися три процеси: фотоелектричний ефект, в якому фотон передає свою енергію електронно-дірковій парі; ефект Комптона, в якому фотон розсіюється на

зовнішніх електронах; утворення електронно-позитронних пар при енергіях фотону вищих за порогову енергію $2m_0c^2$. Тільки фотоелектричний ефект призводить до повного поглинання падаючої енергії. Фотоелектричний ефект є основним в районі енергій нижчих 200 кеВ, ефект Комптона до декількох МеВ і утворення електронно-позитронних пар відбувається при енергіях вищих за 6 МеВ [3].

Відгук напівпровідникового матеріалу на рентгенівське або γ - випромінювання визначається,

- 1) його здатністю поглинати відповідне випромінювання;
- 2) електричними властивостями напівпровідника.

При попаданні у матеріал іонізуюче випромінювання переводить електрони із заселеної валентної зони (або з більш глибоких зон) у зону провідності (або в інші незаповнені зони, що лежать вище за енергією). В результаті виникають вільні електрони в незаповнених зонах і дірки в початково заповнених. Після дуже швидких ($\sim 10^{-12}$ с) вторинних процесів релаксації енергії за участю фононів усі електрони опиняються на дні зони провідності, а дірки — у верхній частині валентної зони. Внаслідок цього середня енергія (E_p), що відбирається у падаючого випромінювання на утворення пари носіїв заряду (електрона і дірки), які в подальшому беруть участь у відносно довготривалих електронних процесах перенесення, значно перевищує ширину ЗЗ матеріалу [1, 3, 22].

Напівпровідникові детектори по суті є твердотільними аналогами газових іонізаційних камер. Вони повинні мати достатньо широку робочу область між двома електродами з досить сильним електричним полем в ній для швидкого розділення утворених під дією випромінювання носіїв заряду. Для забезпечення режиму спектроскопії необхідне також виконання як мінімум наступних трьох умов [1]:

1) розміри області взаємодії γ - (X) кванта з матеріалом повинні бути досить малими (і не перевищувати розміри активної області детектора із сильним електричним полем);

2) для того, щоб отриманий електричний сигнал був пропорційний поглинутій енергії, утворені під час взаємодії нерівноважні носії бажано повністю збирати на електродах;

3) для досягнення високої роздільної здатності за енергією флуктуації сигналу повинні бути мінімальними.

1.3 Вибір оптимального матеріалу для детекторів жорсткого випромінювання

Для того щоб задовольняти зазначеним умовам матеріал для створення детекторів жорсткого випромінювання повинен характеризуватися таким набором фізичних параметрів [1, 3, 22, 32]:

- високою густиною ρ_m і середнім атомним номером Z , що забезпечує ефективне поглинання квантів іонізуючого випромінювання у досить малому об'ємі (середній переріз захоплення квантів пропорційний Z^3 для рентгенівського та Z^5 для гама випромінювання);
- низькою енергією утворення електронно-діркових пар, що приводить до утворення більшої кількості вільних носіїв, які виникають при поглинанні кванта іонізуючого випромінювання. Це полегшує реєстрацію і підвищує точність визначення енергії кванта;
- високими транспортними властивостями вільних носіїв заряду (добутком рухливості на час життя $\mu\tau$) електронів (e), і дірок (h) у

матеріалі, що сприяє формуванню якісного сигналу на виході детектора — без спотворення спектру і втрати ефективності;

- високим питомим опором, що забезпечує мінімальні струми втрат, а отже зменшує власні шуми детектора;
- можливістю формування омичних і блокувальних контактів, що дає можливість реалізовувати необхідну конструкцію детектора;
- технологічністю, що дозволяє отримувати якісний матеріал і виготовляти з нього детектори заданої форми і розмірів.
- стабільність параметрів при довготривалому зберіганні та експлуатації.

Атомний номер Z детекторного матеріалу є важливим параметром, який потрібно максимізувати. При цьому скорочується глибина поглинання випромінювання і збільшується ефективність детектування. Того ж ефекту можна досягти якщо при тій самій ефективності зменшити товщину детектора, або при сталості обох цих величин збільшити максимальну розрізнявальну енергію γ -випромінювання. Відомо, що глибина поглинання цього випромінювання дуже сильно ($\sim Z^5$) залежить від атомного номера матеріалу. Тому у роботі [32] як параметр, що характеризує поглинальну здатність матеріалу запропоновано використовувати добуток $\rho_m Z^5 / \mu$, де ρ_m — густина матеріалу, μ — його молярна маса. Ефективні об'єми поглинання випромінювання γ -детекторів різної конструкції та на основі ряду матеріалів наведені на рис. 1.4 [32].

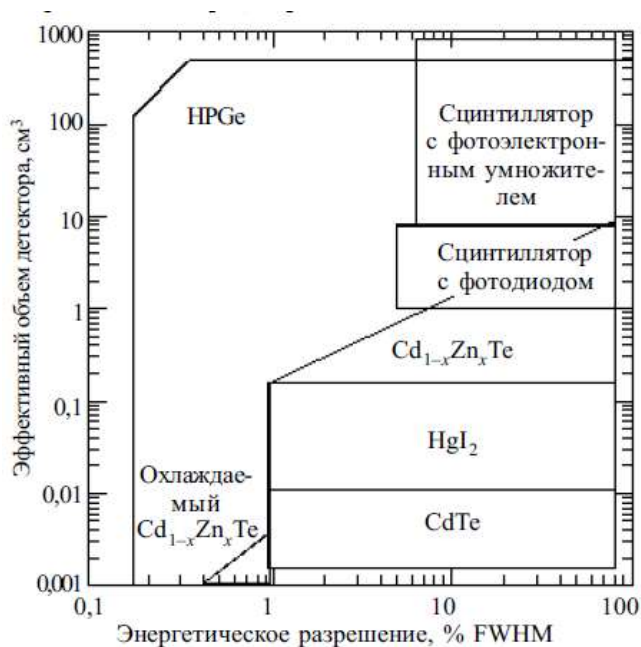


Рисунок 1.4 – Розміри спектрометричних детекторів та їх енергетичне розрізнення для γ - випромінювання з енергією 662 кеВ.

Ширина $33 E_g$ — одна з найбільш важливих характеристик напівпровідника, від яких залежить якість роботи детектора. Наприклад, E_g визначає рухливість носіїв заряду $\mu_{e,h}$, яка, як правило, змінюється обернено пропорційно до ширини 33 , та питомий опір ρ , який збільшується зі зростанням E_g .

Ширина 33 напівпровідника також визначає енергію утворення електронно-діркових пар, що виникають під дією випромінювання, оскільки зв'язана з нею співвідношенням Клейна $E_p = 2,8E_g + 0,606$ (рис. 1.5) [3] ($E_p = 2,67E_g + 0,87$ за іншими даними [1]). Темнові струми і шуми детектора теж залежать від ширини 33 зменшуючись при її збільшенні.

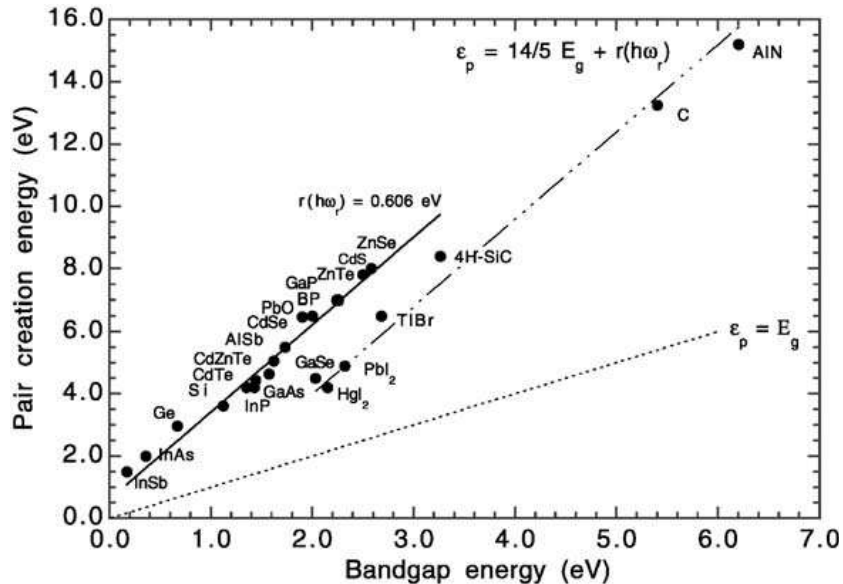


Рисунок 1.5 — Середня енергія, яка необхідна для утворення однієї електронно-діркової пари у різних напівпровідникових матеріалах в залежності від їх ширини 33 [3]

Добре відомо [30-31], що для власного матеріалу питомий опір обернено пропорційний концентрації вільних носіїв заряду, яка визначається виразом

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g / 2kT), \quad (1.1)$$

де N_c , N_v — кількість станів в зоні провідності, валентній зоні; k — стала Больцмана.

Однак в реальних напівпровідниках, як правило, присутні неконтрольовані домішки, які виступають донорами та акцепторами реально і визначають кількість термічно генерованих носіїв, а отже опір матеріалу. Саме ці носії відповідальні за темнові струми і шуми детектора.

Сигнал напівпровідникового детектору пропорційний поглинутій у ньому енергії, а кількість народжених електронно-діркових пар при поглинанні одного фотону визначається виразом $N = E / E_p$, де E — енергія випромінювання. Середнє статистичне відхилення цієї величини дорівнює

$\sigma = \sqrt{N}$, або в енергетичних одиницях $E_{rms} = E_p \sqrt{N} = \sqrt{E \cdot E_p}$. Ширину піку на піввисоті у спектрі (розрізнення за енергією) можна записати так $E_{FWHM} = \Delta E = 2,35 \sqrt{E \cdot E_p}$. На практиці для оцінюванні межі розрізнення, обумовленого статистичними процесами використовується формула $E_{FWHM} = \Delta E = 2,35 \sqrt{E \cdot E_p \cdot F}$, де F - фактор Фано. Цей фактор завжди менший одиниці і для найбільш досліджених напівпровідників таких як Si, Ge він складає 0,250-0,415 [3, 33]. Для нових детекторних матеріалів він наведений у таблиці 1.

Як ми бачимо, при виборі напівпровідника за значенням E_g необхідний компроміс, щоб максимізувати $\mu_{e,h}$, ρ та інші параметри матеріалу одночасно. Наявні емпіричні і теоретичні дані свідчать, що оптимальні значення E_g повинні знаходитися у діапазоні (1,7-2,2) еВ [3].

Ефективність збирання носіїв заряду у детекторі істотно залежить від відношення:

$$\lambda/L = \mu_{e,h} \tau E / L = \mu_{e,h} \tau \rho J_T / L, \quad (1.2)$$

де λ — довжина пробігу носіїв заряду; L — товщина детектора; τ — час життя носіїв заряду; E — напруженість електричного поля у детекторі; J_T — густина темного струму.

Щоб поліпшити збирання зарядів, добуток $\mu_{e,h} \tau \rho$ повинен бути максимально великим. Величина J_T , проте, обмежена вимогою малості рівня шумів у детекторі (у разі достатньої електричної міцності матеріалу).

Таким чином, для оцінки здатності матеріалу детектора зберігати і реєструвати індуковані випромінюванням заряди має сенс використовувати добуток трьох співмножників $\mu_{e,h} \tau \rho$, віддаючи перевагу матеріалу з максимальною величиною цього добутку (за рівних інших умов). Інші параметри (енергія утворення електрон-діркової пари,

температура плавлення і т. ін.) не є головними чинниками, і можуть не враховуватися на першому етапі вибору матеріалу детектора.

На другому етапі вибору напівпровідника для детекторів іонізуючого випромінювання необхідно врахувати можливість практичного отримання матеріалу, включаючи процес росту монокристала. Аналізу також підлягають такі параметри як необхідний рівень чистоти початкових матеріалів, температура плавлення, тиск, при якому вирощують кристали, хімічна стабільність сполуки, можливість тривалої експлуатації і зберігання приладу та ін.

Для чисельного порівняння ефективності детекторних матеріалів в подальшому використаємо добутки $\mu_{e,h}\tau\rho$ та $\rho_m Z^5/\mu$ після чого окремо будемо характеризувати матеріал з погляду його технологічності. Деякі важливі з точки зору детекторних властивостей параметри різних напівпровідникових матеріалів наведені у порівняльній таблиці 1 [1, 3, 32]. В подальшому вони використані для визначення вище згаданих добутків. Результати відповідних розрахунків для матеріалів n- і p типів наведені на рис.1.6.

Таблиця 1.1 – Параметри деяких напівпровідникових матеріалів, що характеризують їх детекторні властивості

Матеріал	Атомний номер Z	Густина, $\rho_m \cdot 10^3$ кг/м ³	Робоча температура, К	Ширина зз, еВ	Фактор Фано, ΔE_{FWHM} кеВ при 60 кеВ	Енергія утворення e-h пари, еВ	Дрейфова рухливість μ , см ² /В·с		Середній час життя носіїв τ , с		$\mu\tau$, см ² /В	
							e	h	e	h	e	h
Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te	49,1	5,78	300	1,57	0,393	4,64	1000 – 1100	120	8·10 ⁻⁷ – 3·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁸ – 1,2·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁴ – 9·10 ⁻³	3·10 ⁻⁶ – 1,2·10 ⁻⁴
Cd _{0,35} Mn _{0,55} Te	49	5,80	300	1,73	0,53	2,12	—	—	—	10 ⁻⁷	>10 ⁻⁶	
CdTe:Cl	50	5,85	300	1,46	0,3	4,43	1000 – 1100	100	10 ⁻⁷ – 3·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁷ – 5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁴ – 3·10 ⁻³	10 ⁻⁵ – 4·10 ⁻⁴
CdSe	41	5,81	300	1,71	0,506	5,5	840	75	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	6,3·10 ⁻⁵	7,5·10 ⁻⁵
ZnSe	32	5,26	300	2,67		8,08	600	80	10 ⁻⁸			
ZnTe	41	5,63	300	2,27		6,96	340	100	3,8·10 ⁻⁹	7·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁵
Si	14	2,33	77 300	1,16 1,12	0,415	3,76 3,62	2,1·10 ⁴ 1350	1,1·10 ⁴ 480	2·10 ⁻⁵ —	2·10 ⁻⁵ —	0,42 —	0,22 —
Ge	32	5,33	77	0,74	0,25	2,96	3,6·10 ⁴	4,2·10 ⁴	2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	0,72	0,84
GaAs	32	5,32	300	1,43	0,439	4,2	8600	400	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁹	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁹	9·10 ⁻⁶ – 9·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁷ – 4·10 ⁻⁶
GaSe	32,5	4,55	300	2,03	-	6,3	60	215	1,6·10 ⁻⁹ – 2,5·10 ⁻⁸	5·10 ⁻¹⁰ – 7·10 ⁻⁹	10 ⁻⁷ – 1,5·10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ – 2,5·10 ⁻⁶
HgI ₂	62	6,40	300	2,15	0,409	4,2	100	4	3·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Bi ₂ S ₃	42,8	6,73	300	1,30	-	—	200	1100	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	2·10 ⁻⁸	1,1·10 ⁻⁷
PbI ₂	62,7	6,16	300	2,60	0,441	7,68	8	2	2,5·10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁸

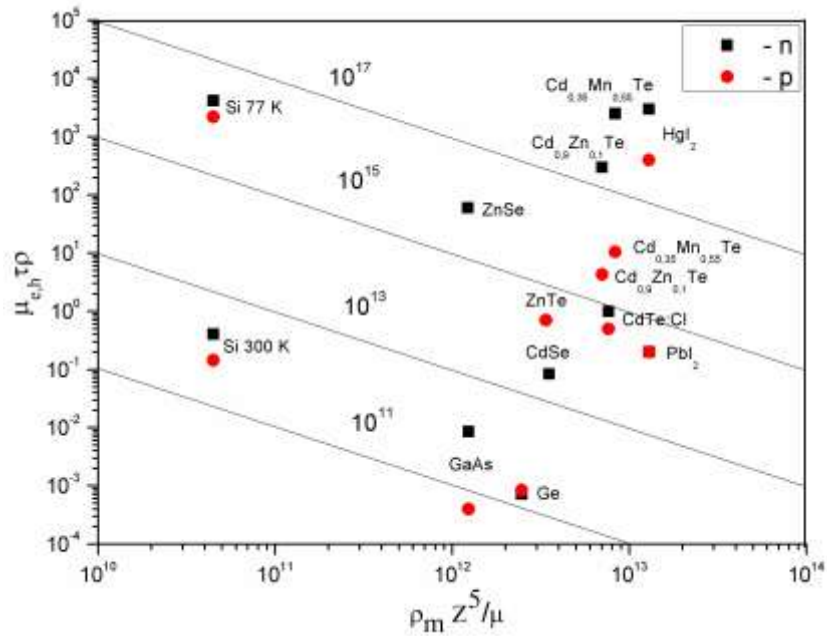


Рисунок 1.6 – Характеризація напівпровідникових матеріалів з точки зору ефективності детектування жорсткого випромінювання

З рис. 1.6 і таблиці 1.1 видно, що якнайкращі детектувальні властивості мають такі матеріали: $Cd_{1-x}Mn_xTe$, HgI_2 , $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $ZnSe$, $CdTe$, $ZnTe$, $CdSe$ та ін. Результати розрахунку ефективності детектування жорсткого випромінювання різної енергії детекторами на основі деяких з вказаних матеріалів наведені на рис.1.7 [3].

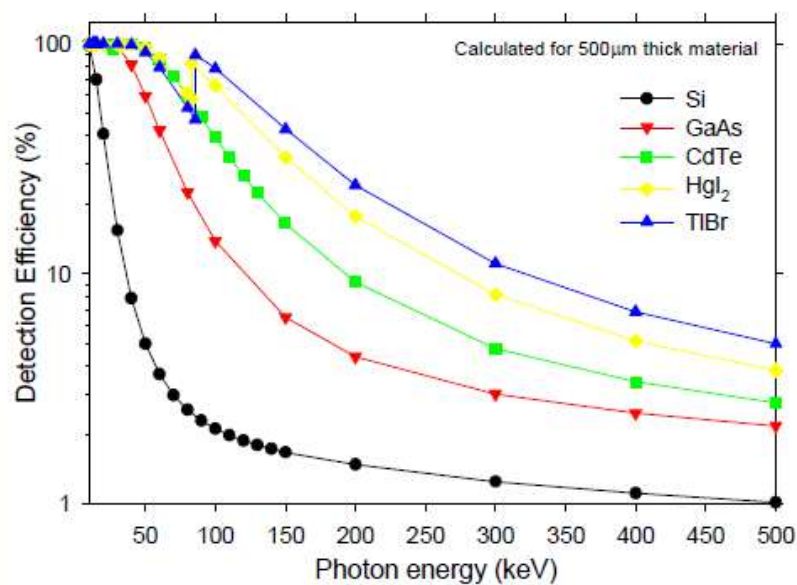


Рисунок 1.7 – Залежність ефективності детектування жорсткого випромінювання від його енергії.

1.3.1 Кремній і германій

Серед напівпровідникових матеріалів найбільш вивченими і технологічно розробленими є кремній і германій. Саме з використанням цих матеріалів були створені перші напівпровідникові детектори жорсткого випромінювання [22]. Детектори, з цих матеріалів мають гарні транспортні властивості, є достатньо досконалими і дешевими.

Незважаючи на це вказані матеріали мають певні недоліки, що обмежують їх використання в даній області. Германій має малу ширину ЗЗ ($E_{gGe} = 0,67$ еВ при $T = 300$ К), а, отже — високу питому провідність. Тому германієві детектори для обмеження впливу власних шумів можуть працювати лише при знижених температурах експлуатації ($E_{gGe} = 0,74$ еВ при $T = 77$ К). Детектори, що виготовляються на основі кремнію ($E_{gSi} = 1,1$ еВ при $T = 300$ К), крім вказаного недоліку, мають відносно невисоку ефективність реєстрації квантів з енергіями вище 60 кеВ внаслідок малого атомного номера.

1.3.2 Телурид кадмію

Як видно з таблиці 1.1 та рис. 1.6 одним з найпривабливіших матеріалів для виготовлення напівпровідникових детекторів, які характеризуються високою ефективністю реєстрації і гарною роздільною здатністю за енергією навіть при кімнатних температурах є CdTe. Важливою перевагою детекторів на основі CdTe перед іншими є непогані транспортні властивості при відносно слабких електричних полях. Тому CdTe-детектори є перспективними для використання у багатьох областях промисловості, медицини і науково-дослідницької роботи [1, 3].

Розробка детекторів на основі широкозонних матеріалів з високим атомним номером головним чином велась у напрямку, пов'язаному із їхнім застосуванням для реєстрації високоенергетичного гамма-випромінювання. Лише мала частка зусиль була спрямована на розробку детекторів рентгенівського випромінювання. Робочі характеристики детекторів гамма-випромінювання завжди страждали від неповного збирання носіїв (головним чином дірок) внаслідок того, що ці детектори звичайно мають великий робочий об'єм, який у свою чергу необхідний для досягнення ефективного перетворення падаючих гамма-квантів у електронно-діркові пари [1]. На відміну від детекторів гамма-випромінювання, детектори рентгенівського випромінювання не обов'язково повинні бути товстими. Завдяки великій здатності гальмувати іонізуюче випромінювання і можливості поглинання рентгенівських променів в області поблизу вхідного електрода, ефективність збирання заряджених носіїв може бути зведена до ефективності збирання носіїв лише одного знаку, які характеризуються більшою рухливістю — тобто електронів. Детектори, виготовлені з CdTe, мають високу ефективність реєстрації квантів (рис.1.8). Велике значення середнього атомного номера цього матеріалу ($Z_{\text{CdTe}} = 50$) та відповідно густина забезпечують хороше поглинання іонізуючого випромінювання, а широка щ ($E_{\text{gCdTe}} = 1,46$ eV при $T = 300$ K) матеріалу дозволяє використовувати його при кімнатній температурі, оскільки в цих умовах CdTe має досить високий питомий опір [1, 3]. Телурид кадмію став, мабуть, першим широкозонним матеріалом, на основі якого були виготовлені неохолоджувальні детектори γ -випромінювання. Однак недостатньо високий питомий електричний опір цих кристалів є причиною підвищених струмів втрат, що обмежує реальне енергетичне розрізнення детекторів - на основі CdTe. Саме тому з метою компенсації електрично активних домішок як власних (вакансій Cd) так і неконтрольованих у матеріал вводиться хлор. Однак навіть при використанні спеціальної легуючої домішки Cl опір таких кристалів CdTe не перевищує $\rho = (10^8 - 3 \cdot 10^9)$ Ом·см [1, 34, 35].

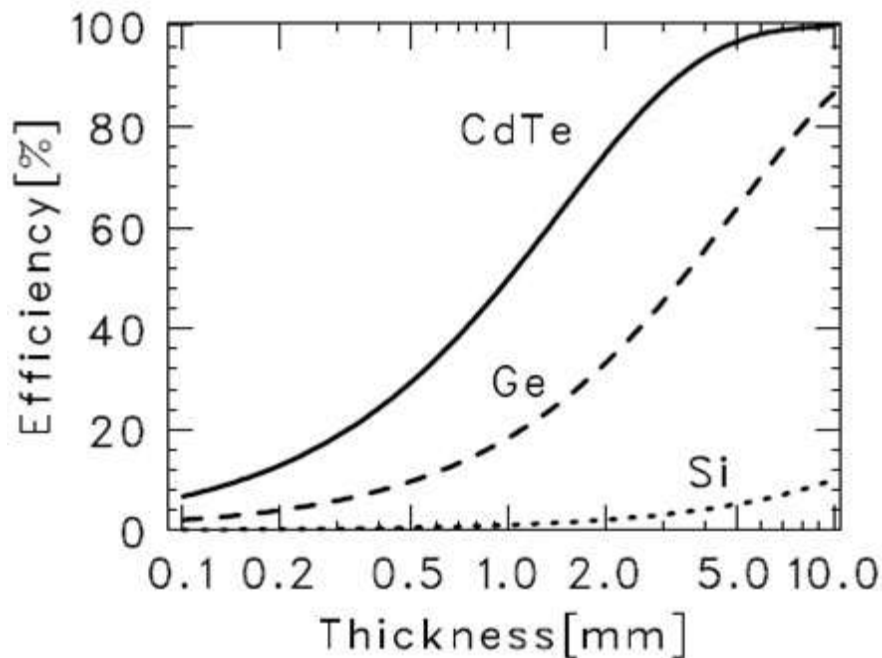


Рисунок 1.8 – Ефективність детектування гамма випромінювання з енергією 100 KeV від товщини шару детекторного матеріалу CdTe, Si та Ge.

Леговані Cl монокристали CdTe мають всі ознаки дуже чистих напівпровідників, якщо за критерій чистоти брати концентрацію електрично активних домішок. Дійсно, такі кристали мають питомий опір $\rho \sim (10^8 - 10^9)$ Ом·см (тобто дуже близький до власного опору), великі часи життя ($t_e \sim t_h \sim 5 \cdot 10^6$ с) і високі рухливості носіїв обох типів. Провідність у цих кристалах визначається усього одним домішковим рівнем ($\sim E_v + 0,60$ eV) з концентрацією домішки $N = (10^{12} - 10^{13})$ см⁻³. Ці високі параметри важко пояснити компенсацією мілких донорних і акцепторних рівнів при легуванні хімічними домішками. Згідно [34, 35], висока чистота легованого хлором матеріалу є наслідком так званого явища "самоочищення" кристалів, яке пов'язане не з прямим виділенням домішок з кристалу, а з дезактивацією електрично нейтральних домішок і власних дефектів. Механізм дезактивації полягає в майже повній хімічній взаємодії домішок і власних дефектів з утворенням стійких електрично нейтральних комплексів, енергетичні рівні яких розташовані за межами ЗЗ матеріалу.

Для створення детекторів вирощені леговані кристали розрізають на пластини необхідної товщини, шліфують, полірують і обробляють у хімічному травнику. Після цих операцій наносять електричні контакти. Як електродні матеріали використовують метали як з малою (Al, In), так і з великою роботою виходу електронів (Au, Pt, Ir). Для поліпшення властивостей контактів крім поверхнево-бар'єрних структур застосовуються також структури типу метал-оксид-напівпровідник або *p-i-n* структури. Задача одержання оптимальних і відтворюваних контактів є дуже важливою, оскільки вона тісно пов'язана з явищем поляризації в легованих хлором кристалах, яке обмежує можливості детекторів на базі CdTe [1].

Останнім часом для створення детекторів жорсткого випромінювання також використовується матеріал легований домішками з незаповненою d-зоною, які дають локалізовані стани (ЛС) поблизу середини ЗЗ матеріалу: V, Cr та ін. Це дозволяє компенсувати залишкові домішки та отримати матеріал з підвищеним питомим опором [36-37].

Детектори, виготовлені на основі легованих хлором монокристалів CdTe, мають високі спектрометричні властивості, але водночас вони характеризуються зміною амплітуди сигналів і ефективності збирання носіїв із часом. Деградація амплітудних спектрів із часом зумовлена явищем поляризації. Повністю проблему поляризації можна було б вирішити шляхом вирощування кристалів CdTe із власною провідністю без легування будь-якими компенсуючими домішками. І дійсно, за допомогою методу пересувного нагрівача з дуже добре очищених вихідних матеріалів можна отримати нелеговані кристали CdTe, в яких майже відсутній ефект поляризації. Але кристали CdTe, одержані в такий спосіб навіть при найнижчих температурах вирощування, мають відносно малий питомий опір ($\sim(10^4-10^6)$ Ом·см), що не дозволяє ефективно використовувати їх у детекторах великого об'єму.

Значним просуванням на шляху до подолання вказаної проблеми було отримання кристалів CdTe з розплаву методом Бриджмена під високим

тиском (HPV), яке вперше здійснене компанією San Diego Semiconductors, Inc., США [1, 38]. Високий - до 100 атм. - тиск інертного газу (аргону), використаний у цьому методі, дозволяє значною мірою подавити дисоціацію молекул CdTe у розплаві, таким чином зменшивши кількість власних дефектів у твердому матеріалі. В результаті вдалося підняти питомий електроопір кристалів телуриду кадмію до 10^9 Ом·см без застосування будь-яких легуючих домішок. Крім того, розміри кристалів, що вирощуються методом HPV, можуть досягати 100 мм в діаметрі, що істотно позначається на зниженні собівартості такого матеріалу.

Як правило для реєстрації жорсткого випромінювання використовуються два типи CdTe-детекторів. До першого типу належать детектори, які працюють у режимі підрахунку окремих імпульсів. Це дає змогу використовувати їх як спектрометри і лічильники рентгенівських та γ -квантів. До другого типу відносяться ті, які працюють у режимі фото-ЕРС при нульовому зовнішньому зміщенні [1, 22]. Деякі конструкції детекторів на основі CdTe наведені на рис. 1.9. В CdTe-детекторах, що працюють як лічильники, швидкість підрахунку імпульсів може досягати 10^6 імпульсів/с. Спектрометри використовуються у наукових дослідженнях, промисловості та медицині. Їх звичайним робочим режимом є режим малих швидкостей підрахунку імпульсів [1, 22].

Детектори, які працюють у режимі фото-ЕРС, головним чином використовуються у випадках, коли потрібно робити вимірювання у дуже широкому динамічному діапазоні і при надзвичайно високих швидкостях підрахунку імпульсів (наприклад, в дозиметрії).

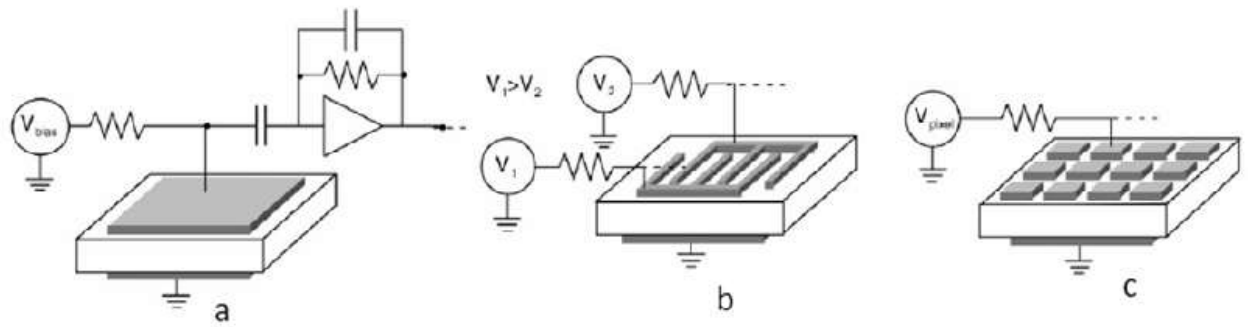


Рисунок 1.9 – Схематична будова детекторів випромінювання різної геометрії: планарний детектор (а); детектор з гребінчастими контактами (б); детектор з піксельними контактами (с).

В деяких роботах замість монокристалів CdTe як детекторний матеріал використаний полікристалічний напівпровідник [39-40].

1.3.3 Твердий розчин $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Позитивний результат у області виготовлення напівпровідникових детекторів жорсткого випромінювання дав перехід до потрійної сполуки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT), де $x = 0,05-0,2$, запропонований фахівцями компанії Aurora Technologies Corp., San Diego, США. Як було показано ними у роботі [41], такий кристалічний матеріал має питомий опір що сягає ($10^{10}-10^{11}$) Ом·см без додаткового легування. Внаслідок цього струми втрат в системі метал-напівпровідник-метал, що використовується для детектування випромінювання, значно знижуються. Це істотно покращує характеристики детекторів, виготовлених на основі кристалів CZT, і дає можливість отримати при кімнатній температурі реальний енергетичне розрізнення для випромінювання ^{137}Cs ($E = 662$ кеВ), що наближається до розрізнення германієвих детекторів при температурі рідкого азоту (77 К). У загальному випадку, кристали CZT виявилися придатними для виготовлення компактних

датчиків рентгенівського випромінювання в діапазоні 10 кеВ - 1 МеВ, що працюють при кімнатній температурі.

З 1992 року великі зусилля були спрямовані на розробку детекторів іонізуючої радіації на базі CZT матеріала який вирощується методом Бріджмена високого тиску (НРВ) [1]. Тиск парів Zn в точці плавлення нижчий ніж Cd, тому внесення Zn в CdTe в межах (5-20) % при тиску -100 атм. приводить до кращого стехіометричного складу одержаного напівпровідникового матеріалу без додаткового легування зовнішніми домішками. В результаті вирощування CZT методом НРВ одержується матеріал з питомим опором порядку 10^{11} Ом·см, що майже на два порядки більше ніж у кристалів CdTe. Оскільки у матеріалі з більш високим питомим опором струми втрат зменшуються, то використання CZT кристалів дозволяє одержувати детектори з більшими розмірами чутливого елемента як рf товщиною, так і за площею елемента. Діаметр вирощених методом НРВ кристалів може досягати 10 см, а вага —10 кг.

Поряд із збільшенням ширини ЗЗ і опору детекторного матеріалу введення Zn має і негативні наслідки по відношенню до перенесення дірок. Як видно з таблиці 1, транспортні властивості (що характеризуються добутком рухливості на час життя носіїв) CZT матеріалу покращуються порівняно з CdTe по відношенню до переносу електронів, але погіршуються за дірковою складовою. В середньому час життя дірок в CZT - детекторах значно менший ніж в легованих хлором CdTe-детекторах. Причина цього поки що не зовсім зрозуміла, можливо це є наслідком нестехіометричності і більшої кількості дефектів кристала. Позитивним моментом метода НРВ є можливість отримувати великі CZT злитки, але їх однорідність поки що не достатня і має бути покращена. Більший питомий опір CZT матеріалу порівняно з CdTe (отже, менші струми втрат) дає змогу виготовляти кращі спектрометри з цього матеріалу для низькоенергетичної області, оскільки при відносно малих енергіях квантів іонізуючого випромінювання індукований заряд у випадку опромінення детектора з боку негативного

електрода в основному зв'язаний з переносом електронів, а не дірок. Менші струми втрат CZT-детекторів дають також можливість використовувати ці детектори при більш високих температурах. Струми втрат CdTe- і CZT-детекторів, що працюють при кімнатних температурах, впливають на енергетичну роздільну здатність у більшій мірі ніж електронний шум попереднього і головного зарядочутливих підсилювачів, під'єднаних до детекторів. Струми втрат детекторів нелінійно зростають з підвищенням температури. Оскільки ємність детекторів звичайно є дуже малою (порядку 1 пФ), внесок шуму в напівширину спектральної лінії в першому наближенні можна оцінити як пропорційний квадратному кореню з добутку струму втрат на час формування сигналу підсилювачем. Якщо детектор прямо під'єднаний до попереднього підсилювача, то велика постійна складова струму втрат може обмежувати величину опору оберненого зв'язку попереднього підсилювача. Але чим менший опір оберненого зв'язку, тим вищий буде електронний шум попереднього підсилювача. При зміні температури оточуючого середовища під час роботи детектора буде змінюватись шум, що в результаті негативно впливає на спектральну роздільну здатність і ефективність підрахунку імпульсів в заданому енергетичному діапазоні.

В роботі [42] були проведені вимірювання струмів втрат на великій кількості CdTe- і CZT-детекторів в залежності від температури і прикладеної електричної напруги при різних полярностях зміщення. Розкид у значеннях струмів втрат для детекторів з одного й того ж матеріалу не перевищував $\pm 15\%$. На початковому етапі після моменту прикладення напруги до CdTe- або CZT-детекторів спостерігалось повільне зменшення струму втрат, а потім він стабілізувався. Для CdTe-детекторів час стабілізації складав 10-15 хв, а для CZT-детекторів — менше 1 хв. Довший час стабілізації для CdTe-детекторів є показником наявності більш глибоких пасток для носіїв заряду поблизу електродів. Струми втрат в залежності від прикладеної напруги ($I-U$ характеристики) зображені на рис.1.10 для кількох різних CdTe- і CZT-детекторів. В деяких CdTe-детекторах спостерігалась асиметрія за струмами

втрат при прикладенні напруги різної полярності, що свідчить про існування в таких детекторах бар'єрів різної висоти на двох протилежних контактах. У випадку CZT-детекторів має місце повна симетрія за струмами втрат. Крім того, $I-U$ характеристики цих детекторів в діапазоні прикладених напруг $U=(10-500)$ В є лінійними. Температурна залежність струму втрат одного з CdTe-детекторів, що досліджувались у роботі [42], зображена на рис. 1.11. Технічні характеристики більшості CdTe-детекторів після їхнього неперервного функціонування на протязі тижня при напрузі 120 В і температурі 303 К лишались задовільними. Тільки в окремих детекторах спостерігалось збільшення струму втрат, а в деяких навіть відбувся пробій.

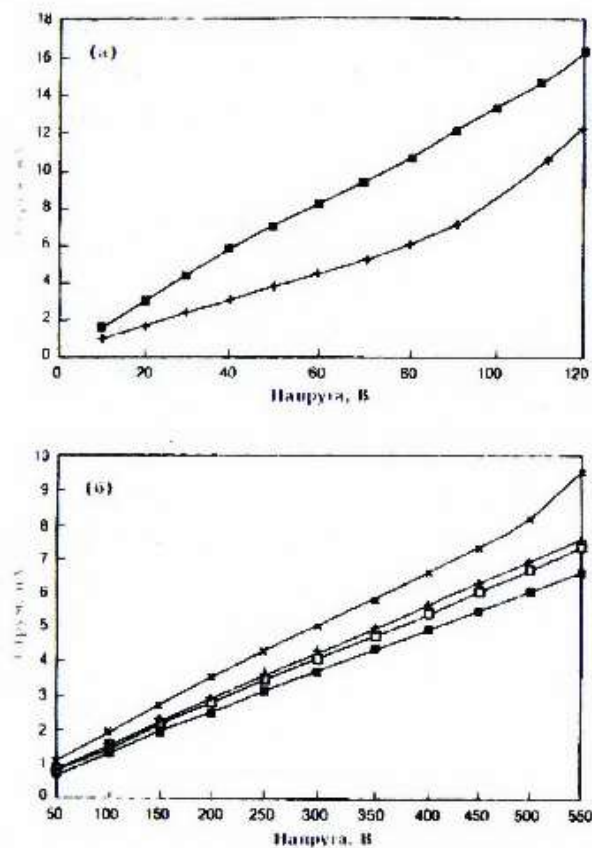


Рисунок 1.10 – Струми втрат при 300 К в залежності від прикладеної напруги у випадку CdTe-детекторів (а), CZT-детекторів (б)

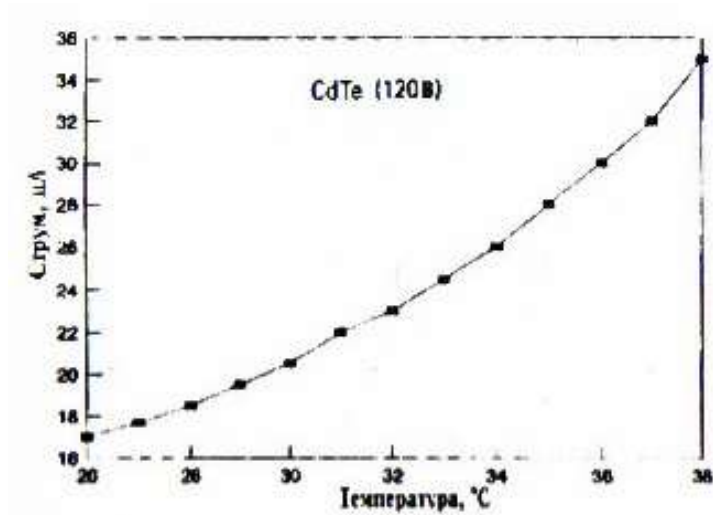


Рисунок 1.11 – Температурна залежність струму втрат типового CdTe-детектора при зміщення 120 В.

На рис.1.12 показано зміну з температурою напівширини лінії 122 кеВ і її температурне зміщення за енергією (висотою реєстрованого сигналу) для випадку типового CZT-детектора з робочим зміщенням 450 В. Детектор був зв'язаний постійним струмом із попереднім підсилювачем, а час формування сигналу підсилювачем був встановлений 2 мкс. Видно, що для такого значення робочої напруги напівширина і енергетичне положення лінії слабо змінюються з температурою, і отже детектор може задовільно функціонувати в температурному діапазоні до 309 К.

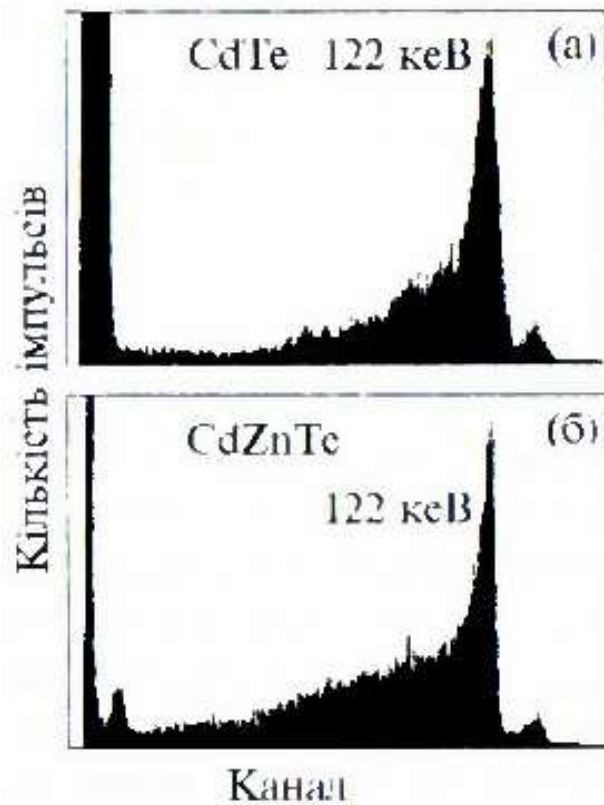


Рисунок 1.12 – Спектри одержані за допомогою CdTe-детектора зі зміщенням 120 В (а), CZT-детектора зі зміщенням 500 В (б). Час формування сигналів 3 мкс.

Якщо проаналізувати спектри цих планарних CdTe- і CZT-детекторів (наприклад, для джерела випромінювання ^{57}Co , рис.1.13), які були одержані без додаткової корекції збирання зарядів (методами спеціальної електроніки, модифікованої конфігурації електродів, тощо), то можна визначити, які параметри відповідають за відмінність цих спектрів [1]:

1. CZT-детектори при робочому зміщенні 500 В мають кращу роздільну здатність за енергією ніж детектори на основі CdTe при різниці потенціалів 120 В. Якщо характеризувати роздільну здатність напівшириною лінії (у процентному відношенні до положення лінії), то для часу формування сигналів підсилювачем 3 мкс вона дорівнює 4,7% для CZT- і 7,2% для CdTe-детекторів. Її краще значення у CZT-детекторів обумовлене низьким рівнем

струму втрат в цих детекторах. При меншому часі формування сигналів значно кращою стає роздільна здатність детекторів на основі CdTe.

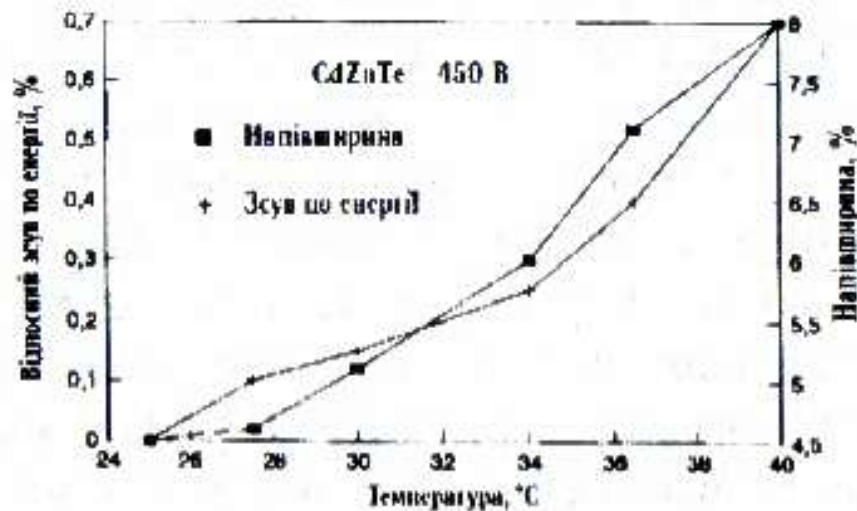


Рисунок 1.13 – Температурна залежність напівширини лінії 122 кеВ і її зміщення за енергією для типового CZT-детектора при зміщенні 500 В.

2. Середня ефективність перетворення падаючого випромінювання у фотострум на CdTe-детекторах товщиною 2 мм є приблизно такою ж, як на CZT-детекторах товщиною 3 мм. Неповне збирання носіїв у детекторах внаслідок захоплення дірок на пастки сильніше проявляється в спектрах CZT-детекторів. Хоча енергетична роздільна здатність CZT-детекторів краща ніж CdTe-детекторів, дірки дають внесок у фотопік лише з малої частини робочої області детектора.

3. Ефективність перетворення падаючого випромінювання у фотострум в CdTe-детекторах зростає дуже сильно з підвищенням прикладеної напруги, тоді як в більшості CZT-детекторів це зростання є дуже повільним. Це означає, що CZT-сигнали є дуже короткочасними, і внесок У повний індукований сигнал діркової складової незначний. Іншими словами, пастки для дірок в CZT-детекторах більш глибокі ніж в CdTe- детекторах.

4. Ефективність перетворення падаючого випромінювання у фотострум в CdTe-детекторах суттєво зростає зі збільшенням часу формування сигналів підсилювачем, тоді як в більшості CZT-детекторів це зростання є повільним. Це знову ж таки свідчить про більший внесок дірок у випадку CdTe-детекторів порівняно з CZT-детекторами і можливість за рахунок збільшення часу формування імпульсів компенсувати небалістичність процесу перенесення дірок, що приводить до великого часу наростання сигналу. Внесок дірок у більшості CZT-детекторів є дуже незначним і збільшення часу формування імпульсів в розумних межах не може компенсувати ефект надто довгого часу прольоту дірок.

1.3.4 Твердий розчин $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Останнім часом як альтернатива традиційному твердому розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ все більшу увагу привертає твердий розчин $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [14-16, 43-45]. На користь використання саме цього розчину для використання як детекторного матеріалу свідчать:

низький коефіцієнт сегрегації Mn ($k \approx 1$) у $Cd_{1-x}Mn_xTe$, що дозволяє виготовляти напівпровідникові шари з рівномірним розподілом домішки за об'ємом кристалу;

для $Cd_{1-x}Mn_xTe$ зміна довжини зв'язків при зміні складу матеріалу є у два рази меншою ніж у $Cd_{1-x}Zn_xTe$;

матеріал має дуже високий питомий опір;

існує можливість ефективного регулювання ширини ЗЗ розчину за рахунок введення домішки (12-15 меВ на 1 атм % Mn в порівнянні із 6,7 меВ/атм. % Zn), при цьому вона може змінюватися від 1,46 до 2,12 еВ; Введення 5-6% Mn (приблизно удвічі менше ніж Zn) дозволяє отримати

матеріал з $E_g \sim 1,60$ eV, який має питомий опір 10^{10} - 10^{11} Ом см, одночасно зберігаються великі значення добутку $\tau\mu$;

в цьому матеріалі менша ймовірність утворення преципітатів телуру та двійників (рис. 1.14), які є рекомбінаційними центрами.

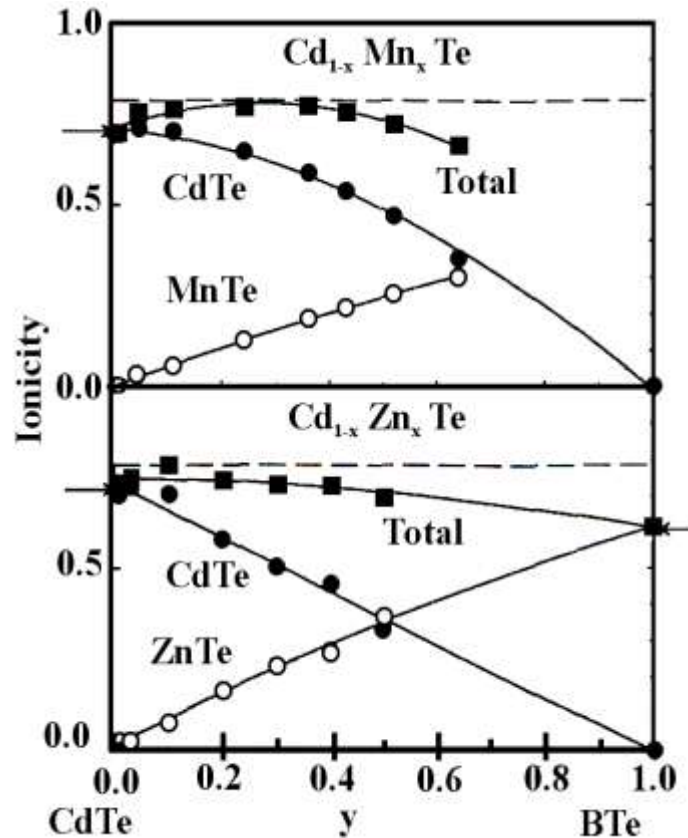


Рисунок 1.14 — Небагато вища, ніж у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ іонність $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ призводить до більшої стійкості матеріалу до утворення ДП.

Все це робить розчин $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ досить перспективним матеріалом для детекторів рентгенівського та гамма випромінювання. Однак, кількість досліджень присвячених вивченню цього матеріалу поки що є дуже малою. Окрім вказаного, завдяки деяким фізико-хімічним особливостям, твердий розчин $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з малим вмістом марганцю та $E_g \sim 1,5$ eV також розглядається альтернативою телуриду кадмію при використанні в однобар'єрних тонкоплівкових фотоперетворювачах сонячної енергії [44-45]. Матеріал з шириною ЗЗ $E_g \sim 1,7$ eV є перспективним як поглинаючий шар

прозорих тандемних сонячних елементів [17]. Крім цього завдяки своїм магнітним властивостям це перспективний матеріал спінтроніки [45-50].

1.4 Детектори на основі плівок CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe

Використання товстих плівок CdTe як детекторного матеріалу розпочалося зовсім недавно науковцями Японії та Кореї [51-57]. З цією метою в основному застосовують монокристалічні плівки отримані на орієнтуючих підкладках [51-52], оскільки границі зерен полікристалічних шарів є ефективними рекомбінаційними та пастковими центрами, які суттєво впливають на характеристики детекторів. Однак ряд авторів [53-54] як детекторний матеріал використали крупнозеренні полікристалічні шари. Так у роботі [53] на скляних та кварцевих підкладках методом сублімації у замкненому об'ємі (CSS) при $T_s=713-823$ К були отримані плівки CdTe з товщиною 300 мкм та середнім розміром зерна 10 мкм. Ці плівки мали *p*-тип провідності та питомий опір $\rho \sim 10^{10}$ Ом·см, однак малий добуток – $\mu\text{т}$. Дослідження детекторних властивостей матеріалу не проводилося.

Плівки твердого розчину Cd_{1-x}Zn_xTe з товщиною 100 мкм для детекторного використання були отримані у [54, 57] методом термічного випаровування на скляних підкладках. Температура випарника складала $T_e=973$ К, підкладки $T_e=473$ К. Хлорна обробка використовувалася для збільшення розмірів зерна та питомого опору плівок. Розмір зерен у шарах складав 2 мкм, а опір $\rho = 10^9 - 10^{11}$ Ом·см.

Перші детектори на основі товстих ($d=30-150$ мкм) плівок CdTe були створені авторами [21] у 2003 році. Базовим матеріалом виступали полікристалічні плівки *p*-CdTe зі стовпчастою структурою, одержані сублімацією у потоці водню на молібденових підкладках. Розмір зерна у плівках складав $D=30-150$ мкм. Вони мали питомий опір $\rho=10^3=10^7$ Ом·см,

час життя нерівноважних носіїв у шарах складав $\tau=(50-70) 10^{-6}$ с. Для створення детекторів у єдиному циклі формувалася структура p -CdTe- n -CdTe- n -CdO-Au(In) (рис.1.15).

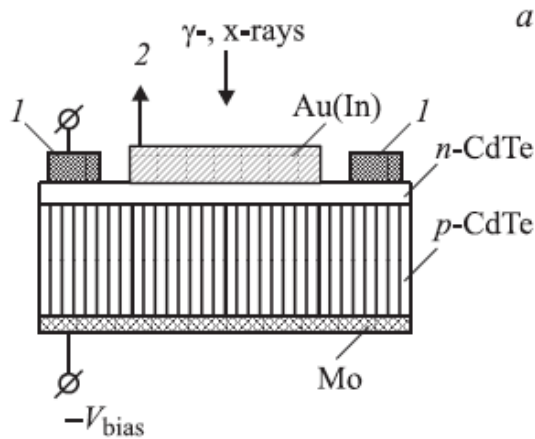


Рисунок 1.15 – Конструкції детекторів жорсткого випромінювання на основі товстих плівок CdTe. Охоронні електроди (1), сигнал до електронної системи (2)

Отримані у [21] плівкові детектори мали такі характеристики: напруга повного збіднення змінювалася від 0,7 до 6 В; зворотні струми детекторів склали $5 \cdot 10^{-8} - 10^{-6}$ А їдє робочих напругах зміщення; енергетична розрізнявальна здатність при вимірюванні X - та γ - випромінювання у області енергій $E = 5-60$ кеВ наближалася до такої для монокристалічних детекторів і складала $R = 5-10$ кеВ (рис. 1.16 а). При цьому вигляд залежності амплітуди (рис. 1.16 б) сигналів від напруги зміщення плівкових детекторів свідчить про високу однорідність і досконалість чутливих областей детекторів, утворених набором незалежних паралельних кристалітів. Усі детектори на основі плівок CdTe мали стабільні параметри навіть через два місяці зберігання при температурі $T = 293$ К.

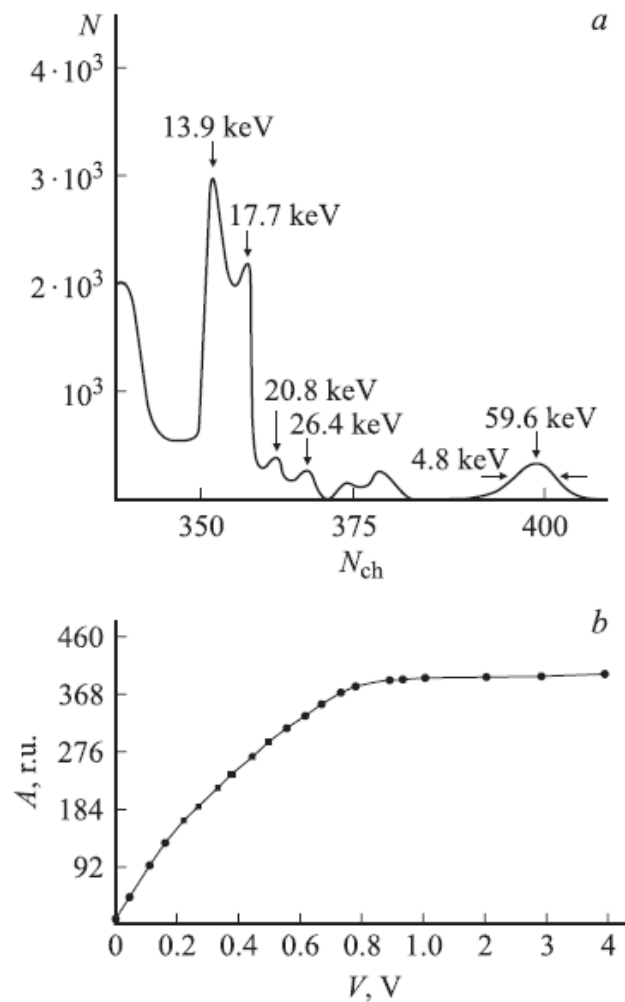


Рисунок 1.16 – Амплітудний спектр джерела ^{241}Am , вимірний детектором на основі плівки CdTe при $T=293$ К. Напруга зміщення $U=4,3$ В, N_{ch} – номер каналу (а), залежність амплітуди каналу від напруги зміщення (б)

Автор [19] використав дещо інший метод реєстрації жорсткого випромінювання з використанням плівок CdTe. У запропонованих їм конструкціях реєструються комптонівські електрони вибиті з металу через який відбувається опромінення детекторного матеріалу. Відповідні конструкції наведені на рис. 1.17. В результаті моделювання показано, що оптимальним металом для використання як конверсійний шар через який відбувається опромінення детектора є свинець або мідь. Товщина цього шару повинна складати 2 мм при товщині поглинаючого шару CdTe від 30 до 300 мкм.

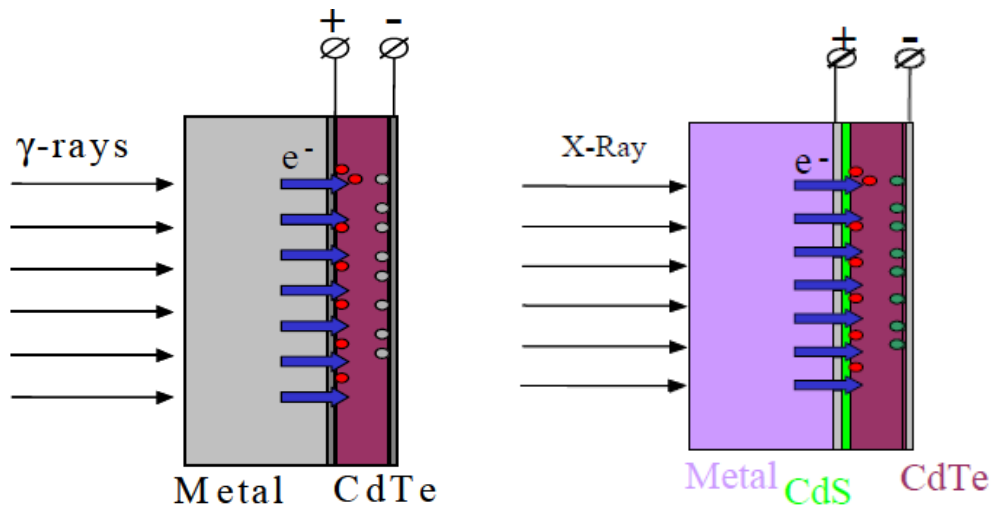


Рисунок 1.17 – Конструкції детекторів жорсткого випромінювання на основі товстих плівок CdTe, що реєструють комптонівські електрони.

Результати порівняння характеристик детекторів комптонівських електронів з базовим шаром аморфного кремнію та плівкою CdTe з мідними контактами різної товщини при опроміненні квантами з $E = 6$ MeV та характеристики детектора на основі плівки CdTe в залежності від матеріалу контакту наведені на рис.1.18.

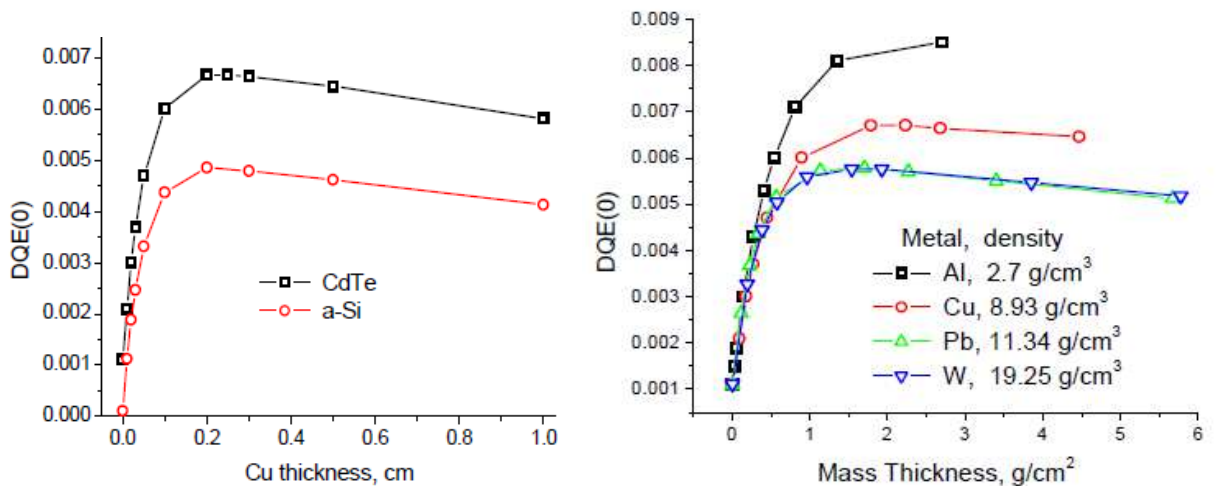


Рисунок 1.18 – Порівняння характеристик детекторів з базовим шаром Si та плівкою CdTe ($d=30$ мкм) з мідними контактами різної товщини (а), при опроміненні квантами з $E = 6$ MeV; характеристики детектора на основі плівки CdTe в залежності від матеріалу конверсійного шару.

Висновки до розділу 1

1. Розглянуті принципи роботи та конструкції основних видів твердотільних детекторів жорсткого випромінювання та виявлені їх переваги перед іншими детекторами.

2. Проаналізовано основні фізичні процеси, що відбуваються при детектуванні жорсткого випромінювання. Виявлено вплив основних властивостей напівпровідникових матеріалів таких як густина, питомий опір, ширина ЗЗ та ін. на ефективність детектування рентгенівського та гамма випромінювання. Проведено вибір матеріалів з оптимальними для детектування жорсткого випромінювання параметрами.

3. Розглянуто переваги та недоліки детекторів на основі найважливіших матеріалів, що використовуються при створенні відповідний приладів.

4. Розглянуто особливості конструкції та визначені параметри отримання напівпровідникових шарів на основі плівок CdTe $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$.

РОЗДІЛ 2

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ПЛІВОК СПОЛУК A_2B_6 ДЛЯ ПРИЛАДОВОГО ВИКОРИСТАННЯ

2.1 Вплив основних видів структурних дефектів на оптичні та електрофізичні властивості плівок сполук A_2B_6

Важливим фактором який визначає структурнозалежні властивості сполук A_2B_6 та їх твердих розчинів є присутність дефектів структури різного типу. Дефекти кристалічної структури звичайно поділяють на точкові, одно-, дво- та тривимірні [58]. До першого типу відносяться вакансії (V_A , V_B), міжвузлові атоми (A_i , B_i), антиструктурні дефекти (A_B , B_A) та домішкові атоми у вузлах (C_A , C_B) та міжвузлях (C_i) кристалічної ґратки. Проте, для широкозонних матеріалах (окрім CdTe) антиструктурні дефекти не типові, і виникають головним чином під дією іонізуючого випромінювання [1]. ТД у халькогенідах можуть бути одно та двох зарядженими. Кожний заряджений власний дефект створює у ЗЗ напівпровідника ЛС з енергією ΔE_i , який може знаходитися як поблизу зони провідності (валентної зони) і тоді дефект є донором (акцептором), так і у її глибині і тоді він є пасткою для носіїв заряду або рекомбінаційним центром. Вплив глибоких пасток та рекомбінаційних центрів на електричні характеристики халькогенідних сполук розглянуто у [1, 34, 59, 60]. Як свідчать дослідження [1] як детекторний матеріал можуть бути використані матеріали з низькою концентрацією ЛС, оскільки вони суттєво зменшують час життя носіїв заряду у матеріалі. Слід відзначити, що не зважаючи на велику кількість досліджень ТД у халькогенідних сполуках єдиної думки відносно природи електрично-активних дефектів як для області високих тисків пари металу так і халькогену не існує до нашого часу [1, 60].

До другого типу дефектів кристалічної структури відносять гвинтові та краєві дислокації, які можуть знаходитися як у об'ємі кристалітів так і утворювати малокутові границі областей когерентного розсіювання (ОКР).

Третій тип включає ДП, двійники, границі зерен та поверхню кристалів та плівок. Нарешті до четвертого типу відносять пори та включення сторонньої фази (преципітати) [58]. Всі ці дефекти структури здійснюють значний вплив на фізичні характеристики реальних кристалів та плівок.

Ще у роботах Тамма було теоретично показано що якщо напівпровідниковий матеріал обмежений то принципово можливо виникнення дозволених енергетичних станів, заборонених у нескінченній ґратці. Однак у подальшому експерименти проведені на надчистих вільних поверхнях ковалентних напівпровідників (GaAs, InP, GaSb та ін) з високою якістю структури показали, що власні стани на таких поверхнях відсутні [61].

Енергетичні рівні біля поверхні можуть виникати внаслідок присутності на ній адсорбованих атомів газу (в першу чергу кисню) та утворення різного роду дефектів, в тому числі власних точкових [61]. Цей висновок у повній мірі відноситься також до границь кристалів всіх типів, включень та пор. Присутність біля поверхні кристалу (плівки) чи границі зерна системи енергетичних рівнів приводить до локалізації на них носіїв електричних зарядів. Цей поверхневий заряд нейтралізується об'ємним в результаті чого виникає подвійний заряджений шар (рис.2.1 а) У напівпровідниках, в залежності від концентрації вільних носіїв заряду, цей шар може мати товщину (дебаєвська довжина) до 1 мкм і більше. На енергетичній діаграмі це виражається у вигині границь зон провідності та валентної поблизу границі зерна або поверхні відносно рівня Фермі [62-64].

В області напівпровідника поблизу границі зерна чи поверхні можуть утворюватися шари збіднення, інверсії провідності або збагачення в залежності від природи поверхневих станів і розподілу поверхневих станів за енергіями dN_{gb}/dE (рис. 2.1 б). У більшості випадків збіднена область формується на границях матеріалів з власною провідністю. У легованих матеріалах з домішковою провідністю як правило утворюються області збагачення [61-63]. Таким чином, захоплення носіїв заряду поверхневими станами може приводити до зменшення (збільшення) провідності матеріалу.

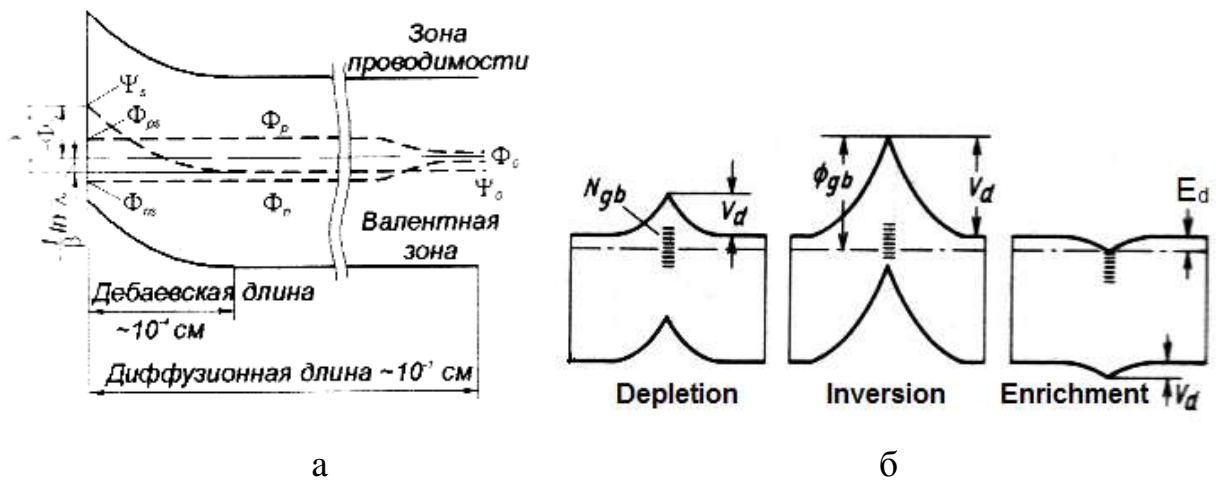


Рисунок 2.1 — Енергетична діаграма приповерхневої (приграничної) області напівпровідника *n*-типу (а) та три можливі типи потенціальних бар'єрів на границі зерна (б). V_d — висота потенціального бар'єра

Слід відзначити що електрична активність різних міжзеренних границь є різною. Найменшу активність мають границі між когерентними двійниками, найбільшу висококутові міжзеренні границі. Останнім властива висока концентрація дислокацій, велика деформація кристалічної ґратки і суттєва сегрегація домішок. Саме вони в значній мірі визначають електрофізичні характеристики полікристалічного матеріалу [62].

При встановленні впливу міжкристалітних границь на характеристики приладів з сепаруючими бар'єрами (детекторів жорсткого випромінювання, фотодетекторів, сонячних елементів тощо) їх звичайно поділяють на два типи: паралельні цьому бар'єру та перпендикулярні йому. Носії які генеруються світлом за границею паралельною *p-n* чи гетеропереходу практично повністю рекомбінують на зернограничних станах і внеску у фотострум не вносять, суттєво погіршуючи характеристики приладів [61-64]. При цьому міжкристалічні потенціальні бар'єри є суттєвими перепонами для носіїв заряду, які їх все ж перетнули. В результаті суттєво знижується рухливість носіїв у порівнянні з їх рухливістю у монокристалічному матеріалі. З урахуванням можливості розсіювання носіїв заряду на границях і

в середині зерен вираз для їх рухливості в полікристалічних плівках вперше одержав Петріц [65].

Границі перпендикулярні сепаруючому бар'єру призводять до зменшення струмів короткого замикання $I_{кз}$ та напруги холостого ходу $U_{хх}$, збільшення струмів втрати сонячних елементів та інших приладів де генеруються носії заряду. Для мінімізації цих втрат зерна полікристалічних плівок повинні бути стовпчастими з розмірами, що перевищують подвоєну дифузійну довжину носіїв заряду ($d \gg 2L_{dif}$). Більш докладно питання впливу границь зерен на характеристики деяких приладів розглянуті наприклад у [61-66].

Енергетична діаграма шарів A_2B_6 , які містять дислокації також має ряд особливостей. Оскільки біля крайової дислокації існують області як всебічного стиснення так і розтягування, то в цих областях відбувається локальна зміна ширини 33 (E_g) матеріалу, обумовлена зміною міжатомної відстані. Зміна E_g зони біля дислокації схематично зображена на рис.2.2. Це приводить до поглинання квантів світла з енергією $h\nu < E_g$, що еквівалентно формуванню у 33 матеріалу дислокаційних рівнів, які розщеплюючись утворюють зону [67]. Існування таких дислокаційних рівнів фіксується експериментально методом низькотемпературної фотолюмінесценції (так звані Y- смуги) у деформованих монокристалах сполук [1].

Таким чином, можливі переходи вільних носіїв заряду між дислокаційними рівнями і дозволеними зонами. У зв'язку з відносно малою густиною ЛС зв'язаних з дислокаціями, поглинання світла обумовлене цими переходами буде слабким. Але ці стани можуть суттєво зменшити час вільного життя носіїв заряду у матеріалі та внаслідок захоплення носіїв підвищити (знизити) питомий опір матеріалу.

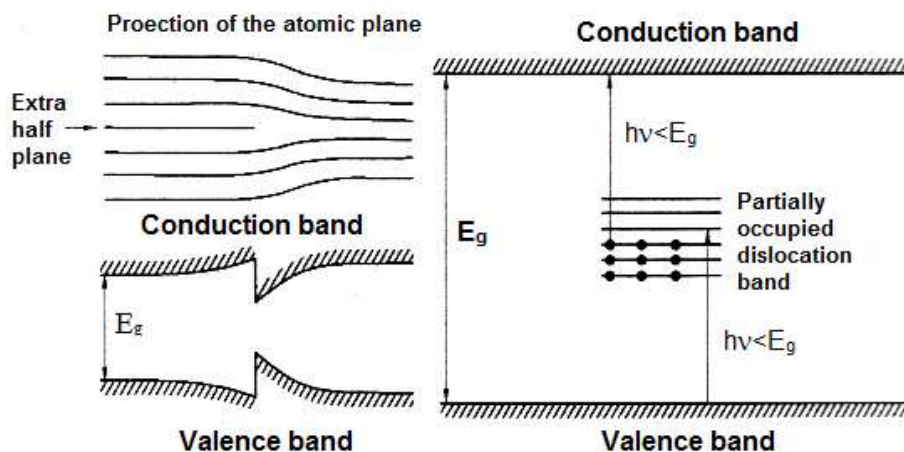


Рисунок 2.2 — Локальна зміна ширини 33 матеріалу поблизу краю дислокації і відповідна їй енергетична діаграма

Крім цього біля дислокацій у сполуках A_2B_6 існують сильні електричні поля, які викликають нахил країв зон і внаслідок цього стимулюють міжзонні переходи за механізмом Франца—Келдиша (рис. 2.3). Було встановлено, що вплив цього ефекту на формування краю оптичного поглинання більш суттєве ніж вплив деформаційних потенціалів [67].

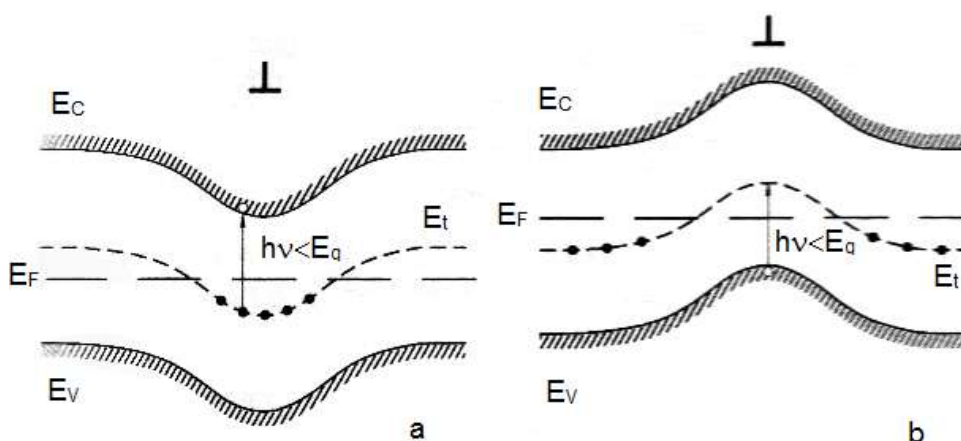


Рисунок 2.3 — Вигин енергетичних зон поблизу позитивно (а) і негативно (б) заряджених дислокацій. E_t — рівні ТД, E_F — рівень Фермі

Значний вигин зон біля заряджених дислокацій може приводити до вивільнення або заповнення ЛС ТД розташованих поблизу дислокацій. Це в

свою чергу може викликати оптичні переходи, які не спостерігаються у бездислокаційному матеріалі.

Відхилення складу матеріалу від стехіометричного за межі гомогенності може приводити до виділення преципітатів [58-60]. Як правило, вони утворюються поблизу структурних дефектів перш за все границь зерен, шунтуючи їх.

Визначальний вплив на електрофізичні властивості монокристалічних шарів A_2B_6 у відсутності границь зерен різних типів та дислокацій здійснюють власні ТД.

2.2 Основні вимоги до структури плівок халькогенідних сполук для приладового використання

Полі- та монокристалічні плівки напівпровідникових сполук групи A_2B_6 привертають підвищену увагу дослідників вже протягом декількох десятиріч. Такий інтерес пов'язаний з можливістю створення на їх основі цілої низки високоефективних приладів опто- фото- та акустoeлектроніки, геліоенергетики. Разом з тим у цілому ряді випадків очікування дослідників залишаються невиправданими. Це в першу чергу обумовлено структурними особливостями тонких шарів халькогенідів, які в кінцевому результаті визначають їх електрофізичні та оптичні властивості. Попередній аналіз показує, що основні вимоги до структури плівок придатних для використання у якості базових шарів широкого кола приладів мікроелектроніки (детекторів випромінювання, сонячних елементів) зводяться до отримання стехіометричних однофазних монокристалічних або стовпчастих монотекстурованих полікристалічних шарів з низькою концентрацією дислокацій, дефектів пакування (ДП) та двійників. Однак велика кількість досліджень, присвячених вивченню структурних та електрофізичних властивостей таких плівок свідчить, що шарам халькогенідів властиві

специфічні особливості, запобігання або усунення яких є складною технологічною проблемою. До них відносяться: тенденція до відхилення від стехіометричного складу, співіснування двох поліморфних модифікацій сполуки (сфалерит та вюрцит), шарувата морфологія кристалічних зерен, коли відбувається чередування пластин кубічної та гексагональної фаз, висока концентрація двійників та ДП, високий рівень макро- та мікронапружень, схильність до утворення аномальних аксіальних текстур, при яких паралельно площині підкладки розташовуються кристалографічні площини з низькою ретикулярною густиною атомів та ін [68-69]. Присутність великої кількості структурних дефектів, які виступають рекомбінаційними центрами та глибокими пастками, призводить до погіршення електрофізичних характеристик шарів халькогенідів. Це обмежує можливість використання двокомпонентних сполук як сцинтиляційного та детекторного матеріалу, базових шарів фотоперетворювачів сонячної енергії та ін. Присутність у плівках халькогенідів метастабільних фаз внаслідок фазових переходів веде до часової нестабільності параметрів приладів створених на їх основі. Таким чином, задача отримання шарів халькогенідних сполук з контрольованими властивостями для приладового використання в основному пов'язана з керуванням їх дефектною структурою.

2.3 Співставлення методів отримання плівок халькогенідів

Для отримання тонких плівок халькогенідів кадмію і телуру в наш час використовують велику кількість різних методів, основними з яких є: електроосадження, високочастотне катодне та реактивне розпилення, метод осадження з водних розчинів та електрохімічних іонно-обмінних реакцій, електронно-променевого, імпульсного лазерного та термічного випаровування сполуки або її окремих компонент, метод гарячої стінки (сублімація у замкненому об'ємі), молекулярно-променевої епітаксії та металорганічної

епітаксія з газової фази. Кожен з вказаних вище методів має як свої переваги так і свої недоліки.

В залежності від виду підкладок на які проводиться конденсація матеріалу різними методами, можна одержати як полікристалічні так і монокристалічні плівки. Епітаксіальні плівки сполук A_2B_6 , як правило, отримують на орієнтуючих монокристалічних підкладках з германію, кремнію, сполук A_3B_5 та ін. (рис. 2.4) з узгодженими з матеріалом плівки періодом ґратки та коефіцієнтом термічного розширення методами, які дозволяють наносити шари в умовах конденсації близьких до термодинамічно рівноважних: молекулярно-променевою епітаксією, металорганічною епітаксією з газової фази або сублімацією у замкненому об'ємі. Незважаючи на те, що матеріал підкладки добре узгоджений з халькогенідом за періодом ґратки у великій кількості робіт авторами однак були отримані не моно-, а крупнозеренні полікристалічні плівки.

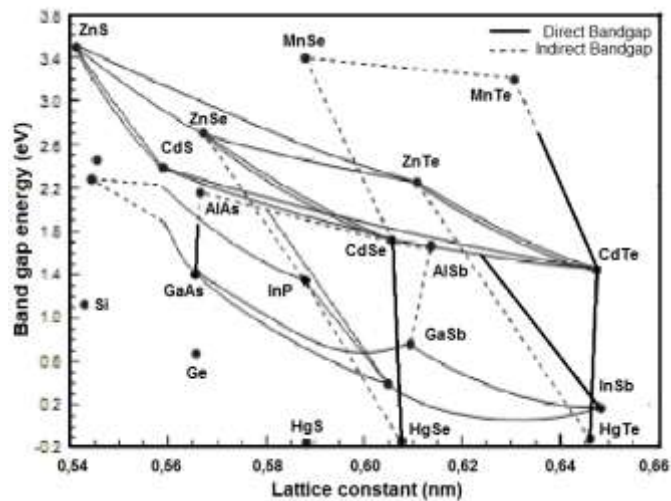


Рисунок 2.4 – Залежність ширини ЗЗ деяких напівпровідникових матеріалів від їх періоду ґратки

Для отримання полікристалічних плівок звичайно використовують неорієнтуючі підкладки зі скла, скла з підшаром окису олова, титану, цинку, сталі. При нанесенні плівок при підвищених температурах матеріал підкладки повинен бути узгоджений з халькогенідом за коефіцієнтом лінійного розширення.

В наш час одержані як нелеговані плівки сполук A_2B_6 , так і леговані різними домішками. В більшості робіт для легування сполук використовувалися елементи I, III, V, VII груп періодичної системи.

Серед різних методів нанесення тонких плівок халькогенідів завдяки універсальності та можливості синтезування шарів напівпровідникової чистоти виділяються методи конденсації сполук у вакуумі. Як правило, використовують декілька різновидів цього методу, які відрізняються методом нагріву речовини (термічний, електронно-променевий, лазерний та ін.) та складом шихти яка випаровується (випаровування сполуки чи її компонентів). В подальшому більш докладно зупинимося на методі отримання плівок халькогенідів цинку та кадмію у КЗО [70-93]. Цей метод, завдяки конструктивним особливостям випарника, дозволяє отримувати високоякісні стехіометричні плівки двокомпонентних сполук при добре контрольованому фізико-технологічному процесі. Важливою особливістю методу є те, що парова фаза знаходиться у невеликому об'ємі, обмеженому нагрітими стінками. В результаті компоненти сполуки, що виникають при її дисоціації, не видаляються за межі цього об'єму, а молекули залишкових газів не потрапляють у область конденсації. Це сприяє отриманню високочистих плівок, близьких за складом до стехіометричних [70-71]. Слід відзначити, що метод дозволяє проводити конденсації плівок в умовах близьких до термодинамічно рівноважних [71]. Це можливо при високих температурах підкладки T_s та малій різниці температур підкладки і випарника ΔT ($\Delta T = T_e - T_s$). В цих умовах відбувається інтенсивний обмін речовиною між газовою фазою та плівкою, що сприяє підвищенню якості структури плівок. В результаті вдається отримати епітаксіальні плівки на монокристалічних підкладках з узгодженими з плівкою параметрами ґраток та крупнозеренні плівки на неорієнтованих підкладках. Особливості конструкцій випарників що використовуються для нанесення шарів двокомпонентних сполук у КЗО докладно розглянуті у роботах [70-71]. Однак, структурні та субструктурні характеристики шарів халькогенідів цинку та кадмію, отриманих методом КЗО на неорієнтованих підкладках, та вплив на них фізико-технологічних режимів конденсації в наш час досліджені недостатньо.

Висновки до розділу 2

1. Виявлено вплив основних видів структурних дефектів на оптичні та електрофізичні властивості плівок сполук A_2B_6 .
2. Сформульовано основні вимоги до структури плівок халькогенідних сполук придатних для приладового використання.
3. Проведено аналіз та співставлення найбільш застосовних методів отримання плівок сполук A_2B_6 . Показано що метод конденсації у КЗО дозволяє отримувати високоякісні стехіометричні плівки двокомпонентних сполук при добре контрольованому фізико-технологічному процесі.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАТІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ КЗО

3.1 Механізми росту та морфологія поверхні плівок

Як було вказано раніше до структури плівок CdTe, твердих розчинів на його основі та інших сполук A_2B_6 для використання у різноманітних приладах пред'являються жорсткі вимоги. Вони повинні мати однофазну стовпчасту структуру з низьким рівнем мікро- та макронапружень, ДП, двійників та дислокацій, контрольованою стехіометрією. При цьому товсті плівки сполук CdTe, ZnSe, ZnTe, CdSe, $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ можуть бути використані як поглинаючий матеріал детекторів жорсткого випромінювання; тонкі плівки CdTe, $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ (з малим вмістом Zn, Mn та $E_g \sim 1,5$ eV) як базовий шар одноперехідних фотоперетворювачів сонячної енергії, а CdSe, $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ (з $E_g = 1,7$ eV) - тандемних сонячних елементів; *p*-ZnTe як матеріал омичного контакту до *p*-CdTe; ZnSe, ZnS, ZnTe, $Cd_xZn_{1-x}Te$, $Cd_xMn_{1-x}Te$ (з великим вмістом Zn, Mn) – як матеріали вікон фотоперетворювачів.

Відомо, що структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок сполук групи A_2B_6 суттєвим чином визначаються умовами їх конденсації [71-79]. При нанесенні таких шарів у КЗО найбільш важливими фізико-технологічними параметрами процесу є температура підкладки T_s та випарника T_e [70-71]. Деякі структурні особливості сполук A_2B_6 (в основному CdSe та CdTe) нанесених методом КЗО на монокристалічні підкладки з слюди та вплив на них температур підкладки та випарника вивчені у [71]. Нами вивчено вплив вказаних температур на структурні та субструктурні характеристики полікристалічних конденсатів халькогенідів цинку і кадмію, отриманих методом КЗО на неорієнтованих підкладках. Як підкладка при нанесенні плівок халькогенідів цинку та кадмію використовувалося скло або

ситал. Іноді для зниження термічної напруги у плівках та запобігання їх розтріскуванню на цю підкладку наносився підшар металу узгоджений з халькогенідом за коефіцієнтом температурного розширення (Mo - CdTe, CdSe, ZnS, Cr - ZnTe).

В результаті досліджень було встановлено, що плівки сполук на неорієнтованих підкладках в інтервалі температур осадження $T_s > 373$ К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки. При нижчих температурах конденсації отримати якісні плівки халькогенідів не вдалось. В напівпровідникових шарах виникали напруження, очевидно структурного походження, які приводили до їх розтріскування та подальшого руйнування.

Механізм росту плівок усіх сполук зі сфалеритною структурою на неорієнтованих підкладках був подібний. Спочатку відбувалося утворення дрібнокристалічного перехідного шару біля підкладки з наступним конусоподібним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно їй. Розмір кристалітів у перехідному шарі звичайно складав (0,01-0,05) мкм. У випадку росту плівок з вюрцитною структурою особливості їх структуроутворення в основному визначалися швидким розростанням кристалітів орієнтованих площиною (002) паралельно підкладці.

У результаті металографічних, електронікроскопічних та фрактографічних досліджень нами виявлено дві області режимів конденсації плівок халькогенідів цинку та кадмію, в яких їх механізм росту був подібний. При низьких температурах підкладки, яка приблизно була меншою третини температури плавлення сполуки та відповідно високих пересиченнях пари, внаслідок інтенсивного вторинного зародкоутворення на поверхні зерен, що знаходилися у стадії росту, збільшення розмірів кристалітів при збільшенні товщини плівок майже не відбувалося, а самі зерна набували рівновісну форму, близьку до сферичної (рис. 3.1 а, б). Для таких плівок був характерним малий розмір кристалітів, що не перевищував (0,1-0,5) мкм. У міру зниження ймовірності вторинного зародкоутворення при збільшенні T_s та

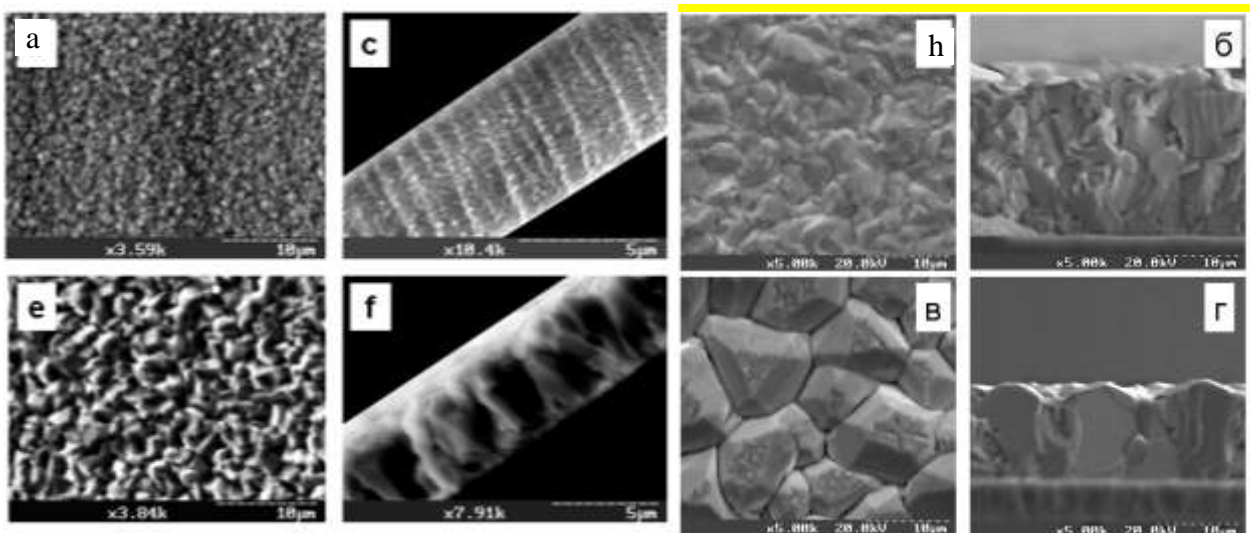


Рисунок 3.1 — Електронномікроскопічні знімки поверхні плівок CdSe, отриманих при різних режимах конденсації: $T_e=893$ К: $T_s = 473$ К, (а); $T_s=873$ К, (в); та CdTe: $T_e=893$ К: $T_s =698$ К (а); $T_s =798$ (в) та їх фрактограми (б, г)

зменшені ΔT розмір кристалітів у плівках дещо збільшувався. При температурах конденсації, яка була більшою за третину температури плавлення матеріалу та залежала від температури випарника, відбувалася зміна механізму росту плівок халькогеніду. В цій області утворювалися конденсати зі стовпчастою структурою зерен та великим їх розміром (рис. 3.1 д-ж). Такий механізм росту у матеріалах зі сфалеритною структурою обумовлений дуже швидким розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно поверхні плівки. В результаті формувалася яскраво виражена аксіальна текстура росту конденсатів [111], перпендикулярна їх поверхні. Найлегше стовпчастий ріст реалізовувався у випадку конденсації плівок CdTe, а найскладніше у випадку ZnS. Відповідні фрактограми плівок різних сполук A_2B_6 , що ілюструють їх механізми росту наведені на рис.3.1 б, г, е, ж.

Для стовпчастих плівок характерним є суттєве збільшення розміру зерен у їх площині при збільшенні товщини шарів. При цьому цей процес відбувався більш інтенсивно при малих значеннях d . Після деякої критичної товщини $d_{кр}$, яка залежала від умов конденсації, зростання розмірів

кристалітів уповільнювалося внаслідок блокування близько розташованих зерен та процесів вторинного зародкоутворення. При наближенні умов конденсації до термодинамічно рівноважних, зменшенні ΔT до 30-100 градусів, формувалися плівки з яскраво вираженою стовпчастою структурою та майже однаковими за розмірами кристалітами.

Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО (рис.3.2) та товщиною плівки d . При зростанні температури підкладки і товщини шару, зменшенні ΔT їх середній розмір в площині плівок зростає. При цьому для конденсатів отриманих в однакових умовах розмір кристалітів визначався також видом матеріалу, що випаровувався. Найбільший розмір кристалітів мали плівки CdTe, менший CdSe (рис.3.2), ZnTe, а найменший ZnS (рис.3.3). Це, очевидно, пов'язано зі збільшенням температури плавлення матеріалів у ряду CdTe, CdSe, ZnTe, ZnS ($T_{плZnS} = 2103$ К, $T_{плCdSe} = 1531$ К, $T_{плZnTe} = 1568$ К, $T_{плCdTe} = 1365$ К) та різницею тисків цих сполук при однакових температурах випаровування матеріалу, що приводить до збільшення пересичення пари ZnS (CdSe, ZnTe) порівняно з CdTe при подібних умовах конденсації.

Особливо помітне збільшення розміру зерна в плівках мало місце при збільшенні температури підкладки вище деякої критичної та малих ΔT , що обумовлено переходом від молекулярного режиму перенесення пари матеріалу від випарника до підкладки до газодинамічного та швидким зменшенням пересичення при осадженні плівок халькогеніду в КЗО у високотемпературній області [71]. В цих випадках на поверхні плівок отриманих у рівноважних умовах, в межах зерна спостерігалися піраміди росту з яскраво вираженою правильною геометрією, часто в двійникових позиціях. При ще вищих температурах підкладки відбувалося травлення поверхні плівок внаслідок ревіпаровування матеріалу конденсату. При подальшому зростанні температури підкладки плівки спочатку ставали острівцевими, а вище деякої критичної температури конденсація напівпровідникового матеріалу на підкладку не відбувалася.

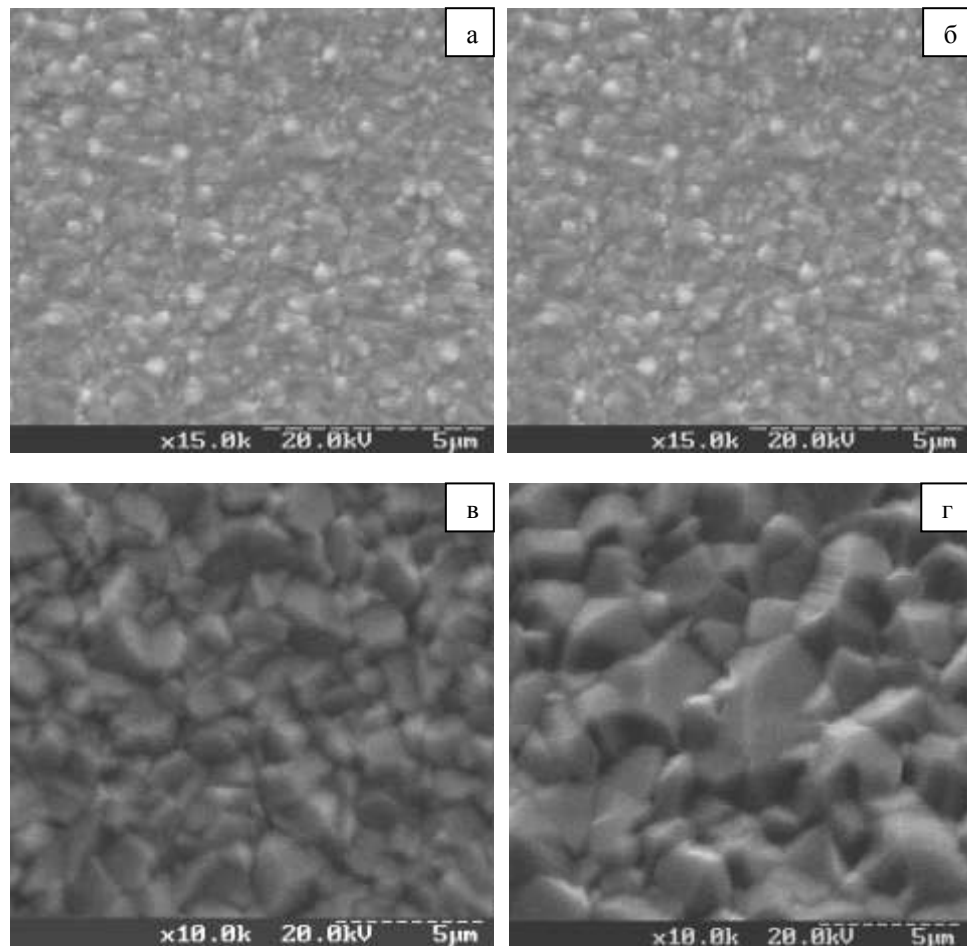


Рисунок 3.2 — Мікроструктура поверхні плівок CdSe. Температура підкладки, К: $T_s = 373$ (а); 573 (б); 773 (); 873 (г)

На рис. 3.4 наведені оптичні знімки плівок халькогенідів, отриманих при різних температурах конденсації та профілограми їх поверхні. Синім кольором на цих рисунках позначені найнижчі ділянки рельєфу поверхні, червоним – найвищі. Це дозволяє наглядно представити зміну товщини плівки по її поверхні. Як показали дослідження, зростання розміру зерна в високотемпературних конденсатах, приводить до виникнення яскраво вираженого рельєфу на їх поверхні та збільшення шорсткості порівняно з низькотемпературними. Розрахунки показали, що, наприклад, середнє арифметичне відхилення профілю поверхні плівок ZnTe R_a зростає від 0,64 до 1,34 мкм, а CdTe від 0,93 до 1,41 мкм при підвищенні T_s від 423 до 823 К.

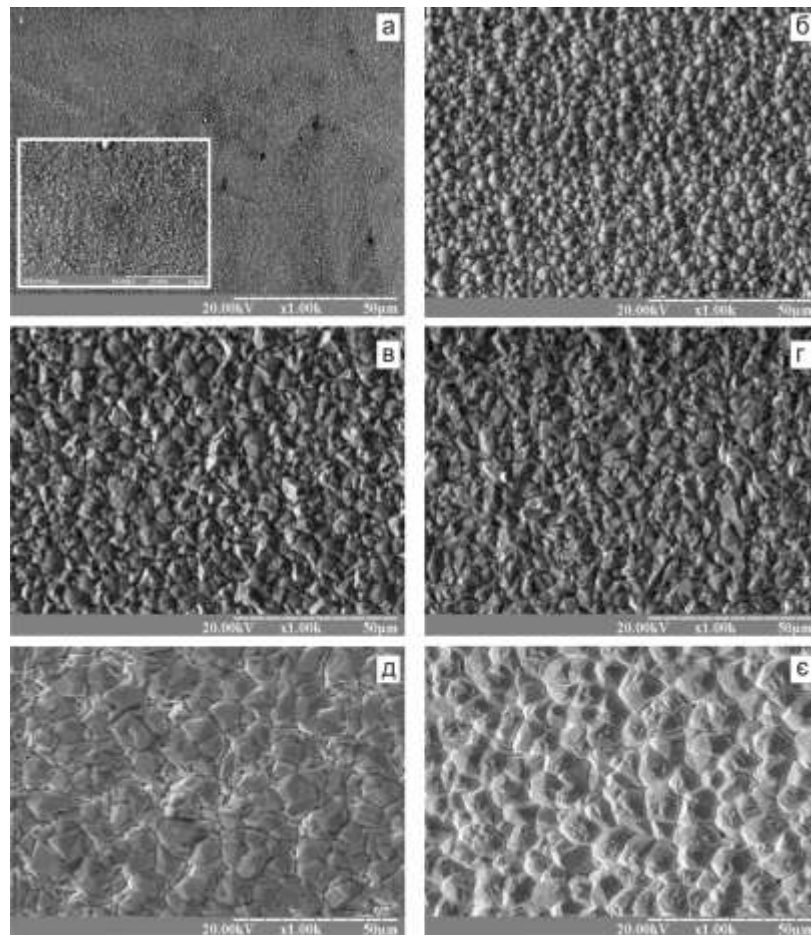


Рисунок 3.3 — Мікроструктура поверхні плівок ZnTe ($d \sim 10$ мкм, $T_e = 973$ К), отриманих при різних температурах підкладки T_s : 473 К (а); 573 К (б); 673 К (в); 773 К (г), 823 К (д), 873 К (е). Середній розмір кристалітів d у площині плівки збільшується від 4 мкм до 13 мкм

Таким чином, при отриманні в однакових умовах шорсткість поверхні була більшою у плівок халькогенідів з більшим зерном, відповідно вона збільшувалася у ряду ZnS-ZnSe-ZnTe-CdSe-CdTe. Особливо швидко зростання шорсткості поверхні конденсатів спостерігалось при переході від пошарового до стовпчастого механізму їх росту.

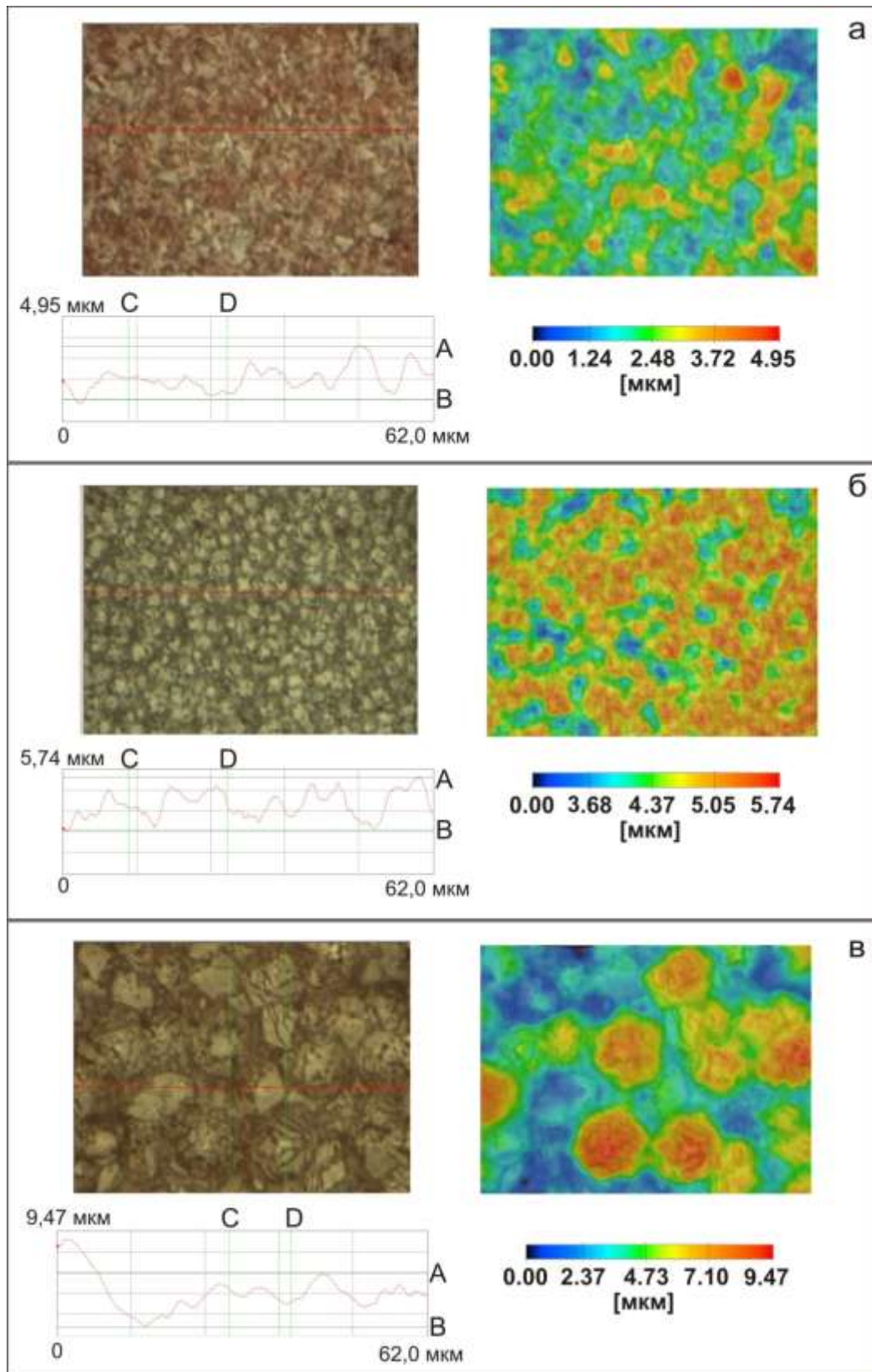


Рисунок 3.4 — Оптичні знімки та профілограми поверхні плівок ZnTe, отриманих при різних температурах підкладки: $T_e=973$ К; $T_s=673$ К (а), $T_s=773$ К (б), $T_s=873$ К (в)

3.2 Фазовий склад плівок халькогенідів

Добре відомо [68-69, 71], що часто конденсати сполук A_2B_6 , отримані різними методами, є поліморфними та містять як кубічну, так і гексагональну фази. В процесі довготривалого зберігання чи післяростових термообробок можлива зміна фазового складу плівок, що веде до зміни їх електрофізичних та оптичних характеристик. Саме тому для приладового використання, як правило, застосовуються плівки халькогенідів стійкої структурної модифікації. Це обумовлює важливість визначення фазового складу конденсатів.

Дифрактограми від плівок халькогенідів цинку та кадмію, отриманих при різних температурах підкладки, наведені на рис.3.5. На рисунках піки від кубічної фази нормувалися на інтенсивність піку (111), гексагональної фази — (002). Як видно з рисунку, на дифрактограмах від шарів ZnTe, високотемпературних конденсатів CdTe та низькотемпературних – ZnS, ZnSe реєструються тільки відбивання від площин (111), (220), (311), (222), (331), (422) кубічної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків є піки (111), що свідчить про наявність у плівках з кубічною структурою яскраво вираженої текстури росту [111].

Як показує аналіз дифрактограм, шихта та плівки ZnTe, отримані при всіх досліджених режимах осадження, мають кубічну структуру, гексагональна фаза в конденсатах та вихідному матеріалі рентгенографічно не виявляється (рис.3.5 б). В ряді випадків на дифрактограмах від плівок реєструються надструктурні відбивання від площин (200) та (420) на кутах $2\theta \approx 29,14^\circ, 68,56^\circ$.

У плівках CdTe, одержаних при температурах конденсації менших ніж $T_s = (473-523)$ К наряду з стабільною сфалеритною модифікацією фіксується присутність метастабільної вюрцитної фази. Як правило на дифрактограмах (рис. 3.6) спостерігається лінія (101)_r на кутах $2\theta = 24,8^\circ - 25,2^\circ$ з інтенсивністю

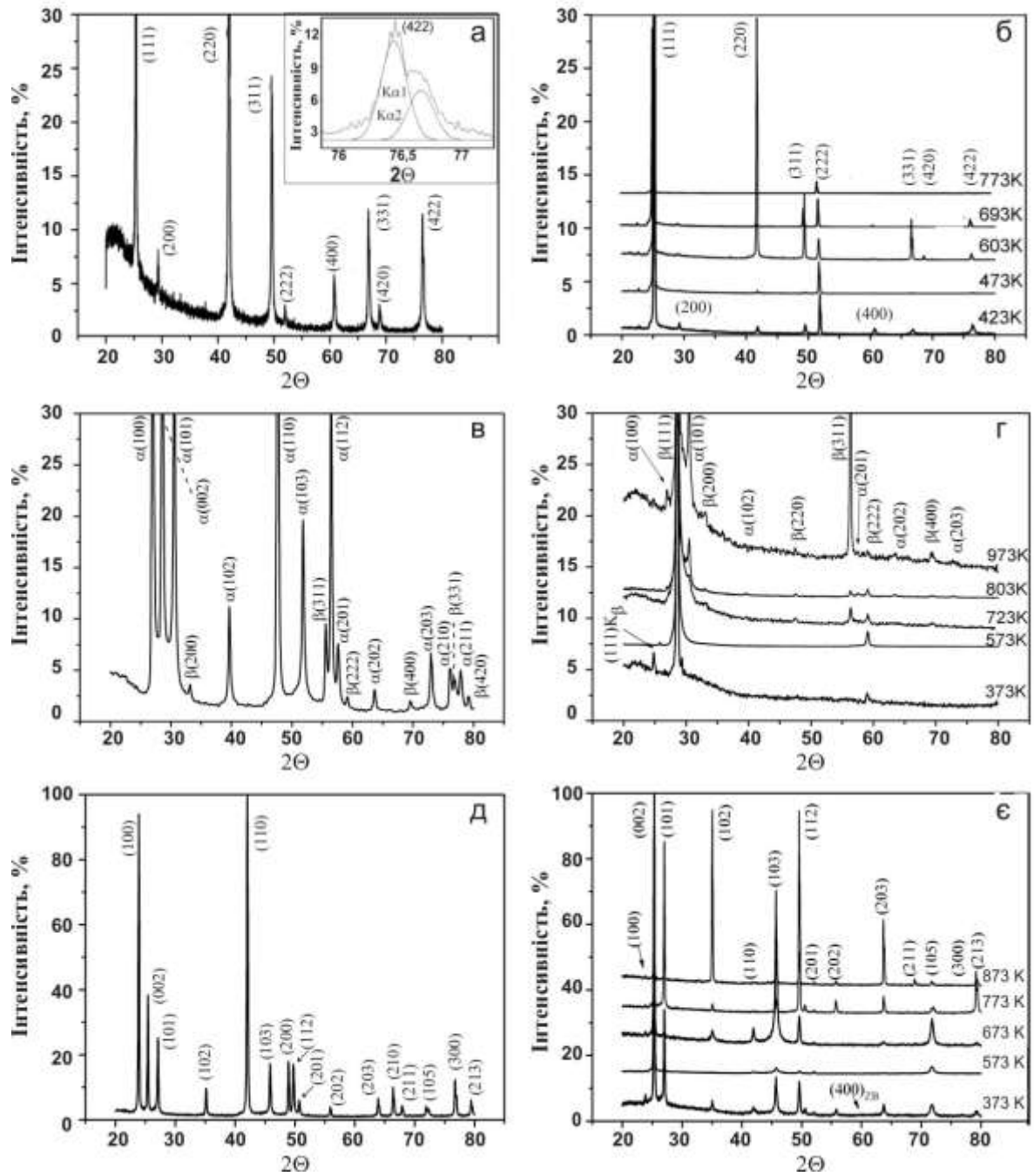


Рисунок 3.5 — Дифрактограми від шихти (а, в, д) та плівок ZnTe (б), ZnS (г) та CdSe (є) нанесених при різних T_s (б). На вставці приклад розділення $K_{\alpha 1}$ та $K_{\alpha 2}$ ліній

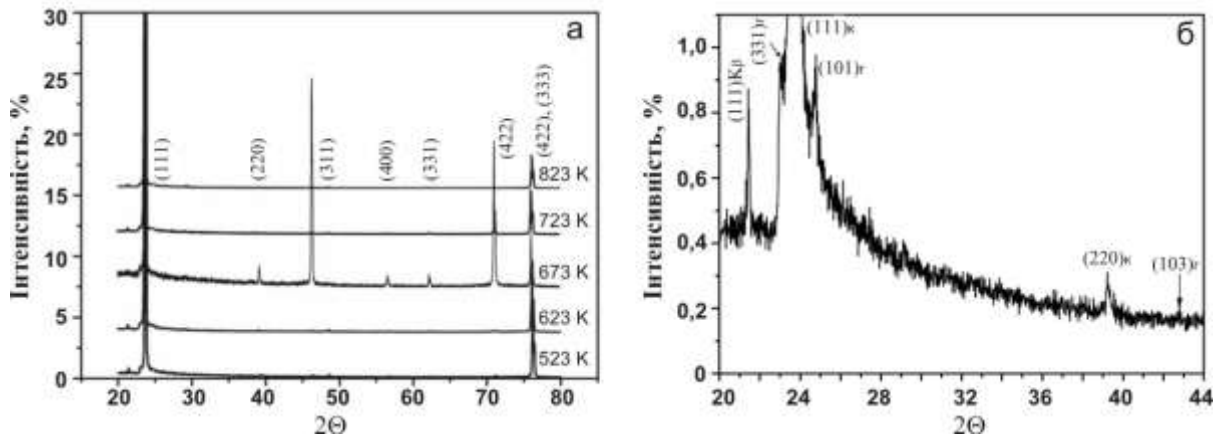


Рисунок 3.6 — Дифрактограми від плівок CdTe, нанесених при різних температурах підкладки (а) та ділянка дифрактограми від шару отриманого при низьких $T_s=523$ К (б)

меншою ніж 1%. У ряді випадків фіксувалися також рефлекси від гексагональної фази на кутах $22,2^{\circ}$ - $22,3^{\circ}$ – $(100)_H$ та $42,8^{\circ}$ - $42,9^{\circ}$ – $(103)_H$ з ще меншою інтенсивністю.

Таким чином, присутність малої концентрації (2-3%) метастабільної гексагональної фази у низькотемпературних конденсатах CdTe не викликає сумніву. Слід відзначити, що кількість метастабільної гексагональної фази була більшою у тонких плівках CdTe. Це свідчить про те що вюрцитна фаза в основному знаходиться у дрібнодисперсному перехідному шарі, що формується біля підкладки. Така особливість була характерною для всіх плівок халькогенідів де спостерігалася метастабільна фаза. Високотемпературні плівки CdTe були однофазними, стійкої кубічної модифікації.

Аналіз рентгенограм показав, що плівки ZnS одержані у інтервалі температур $373 < T_s < 573$ К мають кубічну структуру. Гексагональна фаза в цих конденсатах рентгенографічно не виявляється (рис. 3.5 г). При $T_s > 573$ К в плівках ZnS з'являються сліди гексагональної фази, кількість якої дещо збільшується при зростанні T_s . В основному на дифрактограмах фіксуються відбивання лише від площини (101) вюрциту, що свідчить про присутність текстури і у цієї фази. Отже, високотемпературні конденсати ZnS є

двохфазними. Такі ж особливості структуроутворення були характерними для плівок ZnSe. Однак кількість гексагональної фази у високотемпературних конденсатах цієї сполуки була меншою ніж у ZnS і не перевищувала декількох відсотків. Відмітимо, що у масивних зразках ZnS гексагональна фаза є стабільною вище $T = 1297$ К, ZnSe – 1698 К.

Дифрактограми від шихти та плівок селеніду кадмію, отриманих при різних температурах підкладки, наведені на рис. 3.5 д, є. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбивання від площин (100), (002), (101), (110), (103), (112), (203), (105), (300), (213) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (002) та (102). Це свідчить про існування текстури росту, вісь якої є перпендикулярною до цих площин.

Виявлення метастабільної кубічної фази у плівках CdSe було ускладнене тією обставиною, що всі найбільш інтенсивні лінії сфалериту та вюрциту співпадають. Однак у конденсатах CdSe отриманих при $T_s = (373-473)$ К на межі чутливості приладу на кутах $2\theta \sim 60,90^\circ$ спостерігається додаткова лінія, яка може бути інтерпретована як відбиття від кристалографічної площини (400) кубічної фази. Період ґратки цієї фази знайдений за виявленим рефлексом складав $a = (0,6075-0,6080)$ нм, що добре співпадає зі значеннями наведеними у довіднику $a = 0,6077$ нм [94]. Це свідчить про те що низькотемпературні конденсати є двофазними. У високотемпературних конденсатах CdSe ($T_s > 473$ К) виявляється тільки вюрцитна фаза.

Як показали дослідження з використанням високороздільної електронної мікроскопії плівок CdTe [95] гексагональна фаза в сполуках A_2B_6 , як правило, формується не у вигляді окремих зерен, а за рахунок порушення порядку чергування щільноупакованих площин: перехід від тришарової упаковки AaBbCcAaBbCc характерної для сфалериту, до двошарової AaBbAaBbAaBb викликає утворення вюрциту. В результаті виникає кубічна матриця з великою кількістю ДП та прошарків

гексагональної фази, яка особливим чином ($[110]_{\text{ZB}} \parallel [110]_{\text{W}}$, $[111]_{\text{ZB}} \parallel [001]_{\text{W}}$) спряжена з сфалеритною. Як вже вказувалося це ускладнює виявлення вюрцитної фази рентгенівськими методами, отже концентрація метастабільної фази виявлена нами рентгendifрактометрично може бути заниженою.

3.3 Текстурованість плівок

Розрахунки за методом обернених полюсних фігур [96-98] дозволили виявити у плівках халькогенідів цинку та кадмію з кубічною структурою аксіальну текстуру росту $[111]$, досконалість якої покращувалася при збільшенні товщини конденсату та залежала від режимів отримання плівок (рис. 3.7). У шарах CdSe з гексагональною структурою, нанесених при $T_s \leq 773$ K, розрахунки полюсної густини $P_{(hkl)}$ дозволили виявити аксіальну текстуру росту $[002]$. Її досконалість як і для кубічних матеріалів визначалася режимами одержання плівок та зростала при збільшенні їх товщини. У високотемпературних конденсатах ($T_s \geq 773$ K) ця текстура змінювалася на текстуру $[102]$.

Залежності орієнтаційного фактору від температури нанесення шарів халькогенідів з кубічною (ZnS, ZnTe, CdTe) та гексагональною структурою (CdSe) наведені на рис. 3.8. Як видно з рисунку, текстурованість досліджених шарів є дуже високою при низьких та досить високих температурах підкладки. У плівках, отриманих при проміжних температурах, домінуюча текстура росту виражена більш слабо. В цій області в конденсатах збільшується кількість кристалітів орієнтованих різноманітним чином, що іноді навіть приводить до зміни типу текстури росту на іншу. Було встановлено що температура де відбувається зниження якості текстури плівок залежить від виду матеріалу що вивчався. Вона була дещо більшою для конденсатів ZnS порівняно з CdTe, ZnTe, та CdSe.

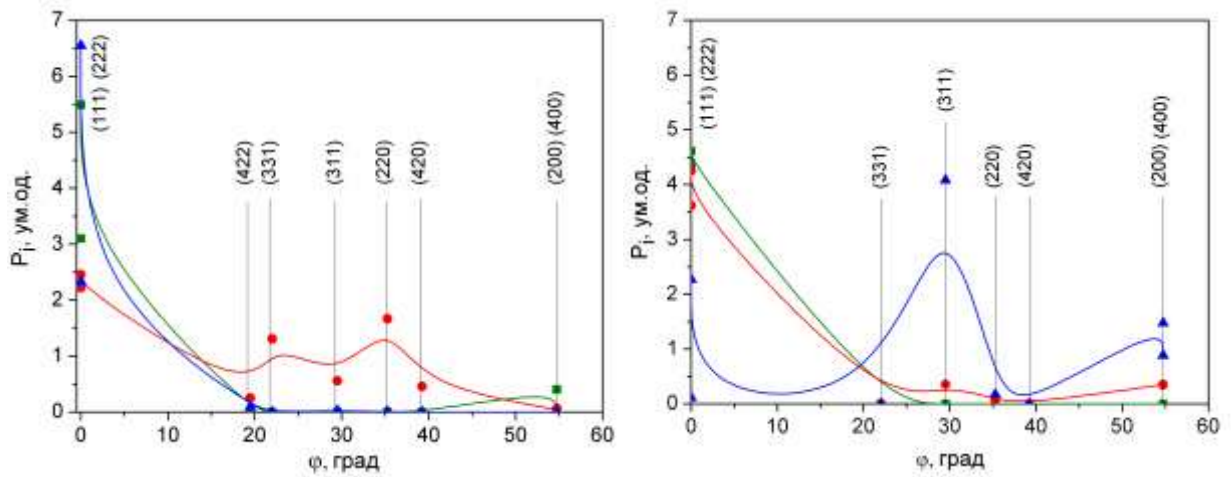


Рисунок 3.7 — Залежність полюсної густина P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини для плівок ZnTe та ZnS

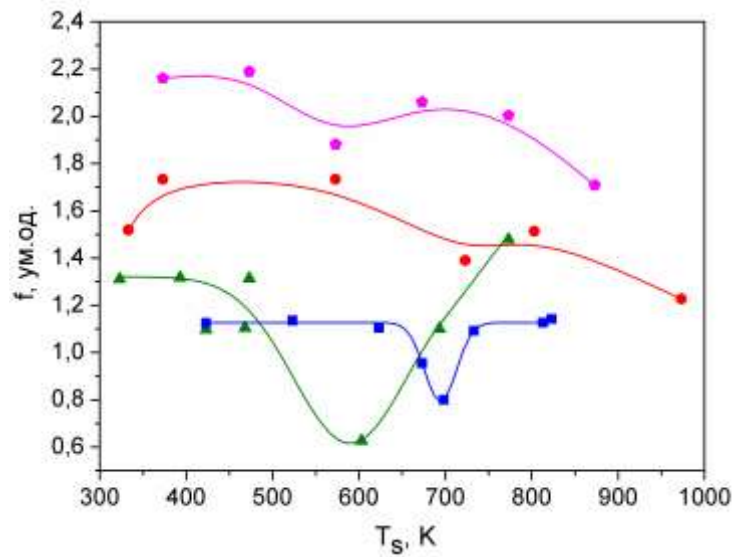


Рисунок 3.8 — Залежність орієнтаційного фактору f від температури підкладки T_s для плівок ZnTe (▲), ZnS (●), CdTe (■) з кубічною структурою та CdSe (◆) з гексагональною

Зменшення текстурованості шарів халькогенідів в області проміжних температур підкладки скоріше за все обумовлене зміною механізму росту конденсатів від пошарового до стовпчастого, описаного раніше. Крім цього було встановлено, що якість текстури росту [111] в кубічних шарах і [002] в гексагональних також погіршується в умовах росту близьких до

термодинамічно рівноважних, коли стає енергетично вигідним ріст кристалів орієнтованих іншим чином паралельно підкладці.

3.4 Субструктурні особливості плівок сполук A_2B_6

Особливості субструктури плівок халькогенідів, одержаних методом КЗО, практично не досліджені. В той же час дислокації, які утворюють малокутові границі ОКР та приводять до виникнення мікродеформації у плівках, можуть виступати як пастки та глибокі рекомбінаційні центри для носіїв заряду, визначаючи електрофізичні характеристики матеріалу, зокрема час життя носіїв заряду. Аналогічну роль грають такі двовимірні дефекти як ДП. Це обумовлює актуальність дослідження параметрів субструктури плівок халькогенідів в залежності від режимів їх отримання.

Для визначення розміру ОКР, рівня мікродеформацій та концентрації інших дефектів структури плівок халькогеніду нами вибрано рентгенівський метод. Відомо [96-98], що в уширення рентгенівських ліній, крім інструментальних ефектів, свій внесок вносять малі розміри ОКР (L), мікродеформації ($\varepsilon = \Delta d/d$) та такі структурні недосконалості кристалічної ґратки, як ДП. Звичайно у відомих дослідженнях вважається, що уширення дифракційного піку обумовлене тільки дисперсністю ОКР, присутністю мікродеформацій та ДП при цьому нехтується, тоді для визначення розмірів блоків можна застосувати формулу Шеррера $L = k\lambda/\beta \cos \theta$, де $k \sim 0,9$ – коефіцієнт, який слабо залежить від форми зерна. Рівень мікродеформацій при цьому визначають за зміною періоду ґратки матеріалу у шихті та у плівці (див. наприклад [72-93]). Однак це не зовсім коректно, оскільки стала ґратки халькогенідних сполук визначається відхиленням їх складу від стехіометричного.

Вивчення субструктурних характеристик вакуумних конденсатів халькогенідів з кубічною структурою проводилося за уширенням дифракційних піків (111)-(222) та (200)-(400) цієї фази. Нажаль, у ряді випадків відбивання від площин (200), (400) не фіксувалися внаслідок текстурованості плівок, тому деяка інформація про субструктурні особливості плівок була втрачена. Параметри субструктури плівок з гексагональною структурою визначалися за фізичним уширенням дифракційних піків (100)-(200), (101)-(202) та (002)-(105). При обробці експериментальних результатів, у більшості випадків вважалося, що механічні характеристики плівок є ізотропними. В той же час для перевірки правильності отриманих значень L та ε при такому наближенні у ряді випадків враховувалася анізотропія мікронапружень у конденсатах.

Типові графіки Хола для плівок ZnTe, які мають структуру сфалерита, отримані з аналізу напівширини рентгенівських ліній без урахування анізотропії мікронапружень та з її врахуванням наведені на рис. 3.9.

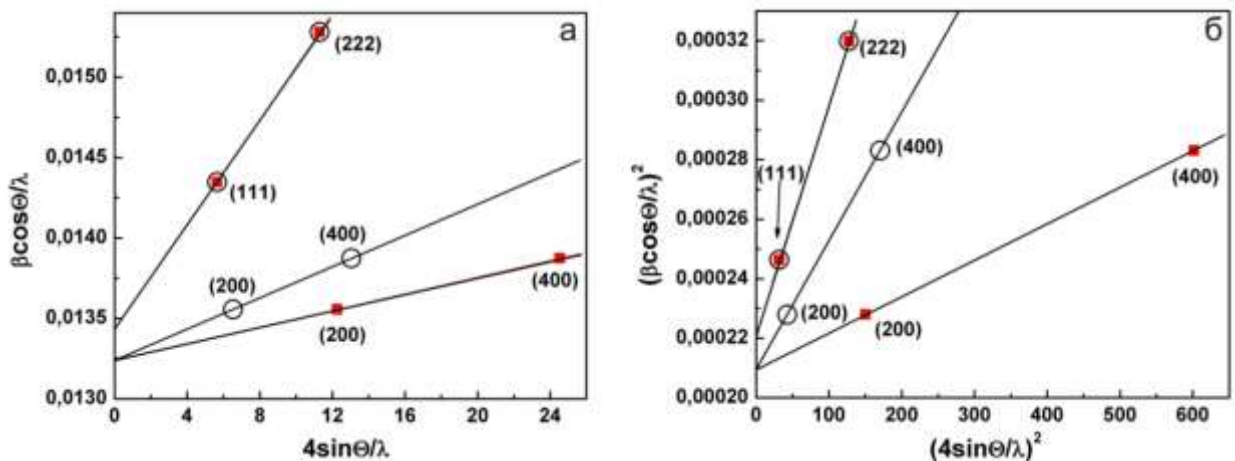


Рисунок 3.9 — Графіки Хола побудовані за дифрактограмою від плівки ZnTe, отриманої при $T_s = 693$ К, апроксимації за Гаусом (а) та Коші (б). \circ – без врахування анізотропії мікронапружень; \blacksquare – з її врахуванням

Як показує аналіз, кут нахилу прямих, проведених через точки (200) та (400), отримані з врахуванням анізотропії мікронапружень, був меншим ніж

без її врахування, однак лінії перетинали ось у практично в одній точці. Оскільки кут нахилу прямих до осі x визначається рівнем мікродеформацій у плівках, а точка перетину з віссю y розміром ОКР в напрямі, перпендикулярному до сімейства відповідних площин, це означає що врахування анізотропії мікронапружень приводить лише до зміни значень виявлених в плівках мікродеформацій в напрямі [200], не змінюючи інші величини. Розрахунки показали, що відношення $\varepsilon_{ізотр} / \varepsilon_{анізотр} \sim 1,5$.

Як видно з рис. 3.9 точки, побудовані за відбиваннями від площин з (hhh) та $(h00)$, навіть з врахуванням анізотропії мікронапружень, лежать на двох прямих, які мають різний кут нахилу до осі x . Це може бути обумовлене присутністю у плівках ДП [99-100].

Результати визначення L та ε , отримані з використанням апроксимацій форми рентгенівських піків функціями Коші та Гауса для ряду кубічних матеріалів без врахування анізотропії мікронапружень в конденсатах, наведені у таблиці 3.

Як видно з цієї таблиці, значення параметрів субструктури плівок, одержані з використанням двох апроксимацій, досить добре корелюють між собою. Однак вказані апроксимації дозволяють визначити тільки найбільші та найменші значення розмірів ОКР L та мікродеформацій ε в плівках, при цьому експериментальна похибка може сягати 30-50% [96-98].

Більш високу точність визначення розмірів ОКР та рівня мікродеформацій ніж класичний метод апроксимації Хола, дає метод, що базується на поданні рентгенівської лінії потрійною згорткою функцій [101].

Результати розрахунків L і ε з використанням методу потрійної згортки наведені у табл. 3.1. Як видно з таблиці розміри ОКР та значення мікродеформацій, отримані методом потрійної згортки, у більшості випадків є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій Коші та Гауса, як це й повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про

Таблиця 3.1 — Характеристики субструктури сфалеритних плівок CdTe, ZnS та ZnTe, отримані з використанням різних апроксимацій

T_s, K	(hkl)	L, nm			$\varepsilon \cdot 10^3$			$\alpha' \%$
		Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки	
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші		
CdTe								
423	(111)—(222)	60,6	64,5	61,0	1,11	1,22	1,07	
	(200)—(400)							
523	(111)—(222)	64,5	74,5	64,9	0,94	0,74	0,64	
	(200)—(400)							
623	(111)—(222)	85,7	99,1	86,7	0,88	0,23	0,65	0,19
	(200)—(400)	100,7	110,8	101,2	0,47	0,17	0,31	
698	(111)—(222)	74,8	86,6	75,3	0,87	0,30	0,71	
	(200)—(400)							
733	(111)—(222)	72,3	81,5	72,9	0,93	0,22	0,68	
	(200)—(400)							
813	(111)—(222)	65,2	54,6	66,2	1,11	1,02	0,71	
	(200)—(400)							
823	(111)—(222)	56,6	51,2	56,9	1,02	0,75	0,69	0,79
	(200)—(400)	94,1	91,0	94,2	0,40	0,34	0,33	
ZnS								
373	(111)—(222)	30,9	36,2	37,1	1,65	1,87	1,05	
	(200)—(400)	—	—	—	—	—		
473	(111)—(222)	46,1	39,8	39,5	0,36	0,48	0,32	
	(200)—(400)	—	—	—	—	—		
573	(111)—(222)	63,9	48,5	54,0	2,59	3,13	2,72	
	(200)—(400)	—	—	—	—	—		
723	(111)—(222)	62,8	43,4	46,0	2,05	2,72	2,27	0,02
	(200)—(400)	63,9	47,1	46,3	2,33	1,96	2,46	
803	(111)—(222)	52,0	37,8	39,4	1,93	2,72	2,21	0,38
	(200)—(400)	57,1	48,2	46,7	1,46	2,34	1,84	
973	(111)—(222)	35,4	33,8	33,4	0,48	1,25	0,83	0,51
	(200)—(400)	74,1	71,4	70,7	0,51	0,76	0,45	
ZnTe								
323	(111)—(222)	46,6	58,0	59,4	0,87	1,60	1,29	0,67
	(200)—(400)	90,5	94,2	94,3	0,35	0,40	0,33	
423	(111)—(222)	64,8	63,9	63,9	0,70	1,37	1,11	0,53
	(200)—(400)	47,5	48,6	48,7	0,37	0,54	0,42	
468	(111)—(222)	69,4	65,4	65,5	0,15	0,63	0,43	0,12
	(200)—(400)	91,2	63,0	70,7	0,78	1,46	0,79	
473	(111)—(222)	54,2	60,4	60,8	0,72	0,93	0,64	
	(200)—(400)	—	—	—	—	—		
603	(111)—(222)	65,4	68,8	68,9	0,45	0,62	0,46	,15
	(200)—(400)	65,7	75,3	76,0	0,67	0,73	0,51	
693	(111)—(222)	74,5	67,1	67,5	0,17	0,88	0,64	,04
	(200)—(400)	75,6	69,1	69,3	0,05	0,66	0,46	
773	(111)—(222)	59,1	62,0	62,1	0,46	0,66	0,49	
	(200)—(400)	—	—	—	—	—		

достовірність отриманих результатів. При цьому, згідно з [101], точність визначення розмірів ОКР та рівня мікрдеформацій в конденсатах методом потрійної згортки є не гіршою ніж 11-16% в залежності від умов знімання рентгенограм.

Залежності розмірів ОКР та рівня мікрдеформацій в напрямі, перпендикулярному атомним площинам (111) та (200) від температури підкладки, отримані з використанням трьох різних апроксимацій для плівок ZnS наведені на рис.3.10.

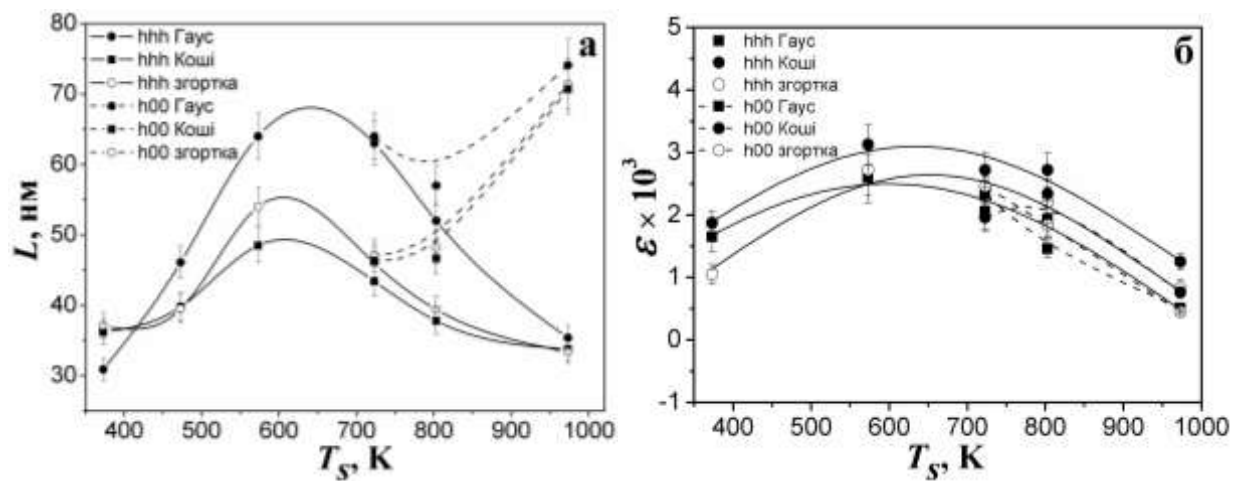


Рисунок 3.10 — Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР (а) та рівень мікрдеформацій (б) в плівках ZnS, розрахунок проведено з використанням трьох різних апроксимацій

Оскільки значення параметрів субструктури плівок халькогенідів, визначені методом потрійної згортки, є найбільш точними та близькими до реальних, в подальшому обговорюються саме ці результати.

Як видно з рис. 3.10, при збільшенні T_s розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному площинам (111) в плівках ZnS, спочатку зростає від $L \sim 37$ нм до $L \sim 54$ нм, а потім зменшується до $L \sim 33$ нм. Існує оптимальний температурний інтервал ($T_s = 550-650$ К), в якому цей розмір є максимальним. При цьому при зростанні температури підкладки продовжується тенденція до

збільшення розмірів кристалітів у напрямку [200]. На нашу думку розмір ОКР у напрямку [111] обмежується присутністю ДП.

Рівень мікродеформацій у плівках у напрямку [111] веде себе подібним чином: спочатку він дещо збільшується (від $\varepsilon \sim 1,05 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \sim 2,72 \cdot 10^{-3}$) а потім більш суттєво зменшується (до $\varepsilon \sim 0,83 \cdot 10^{-3}$). Необхідно відмітити, що внаслідок малої інтенсивності піків (200) та (400), вимірювання їх напівширини проводилося зі значною похибкою, тому данні з величини L та ε у напрямку [200] є менш достовірними ніж у напрямку [111].

Такі ж особливості залежностей $L-T_s$ були характерними для інших сполук халькогенів з кубічною граткою. Але при цьому середній розмір ОКР та температура яка відповідала максимальному значенню L визначалася видом матеріалу (рис.3.11 а).

Залежності $\varepsilon - T_s$ для плівок ZnSe були подібними для таких для ZnS (рис.3.11 б). У випадку шарів CdTe та ZnTe відпал дефектів і відповідно зменшення мікродеформацій починалося вже при $T_s \sim 400$ К.

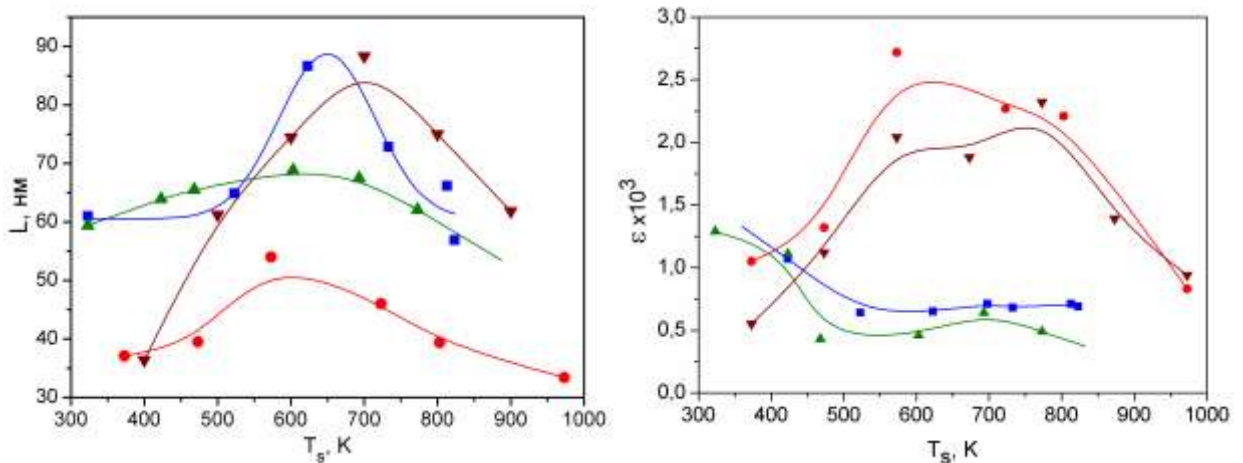


Рисунок 3.11 — Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР L та рівень мікродеформацій ε плівок ZnTe (▲), ZnS (●), ZnSe (▼), CdTe (■). Метод потрійної згортки

Проводилося також за фізичним уширенням дифракційних піків (100)-(200) та (002)-(105) визначення середнього розміру ОКР L та рівня

мікродоформацій ε у плівках CdSe з гексагональною структурою. Це дозволило у подальшому визначити розмір ОКР у напрямі паралельному (за уширенням ліній (002)-(105)) та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)-(200)) осі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств площин паралельних одна одній вибиралися площини розорієнтовані на малі кути (21° для (002)-(105)). Результати досліджень наведені на рис. 3.12.

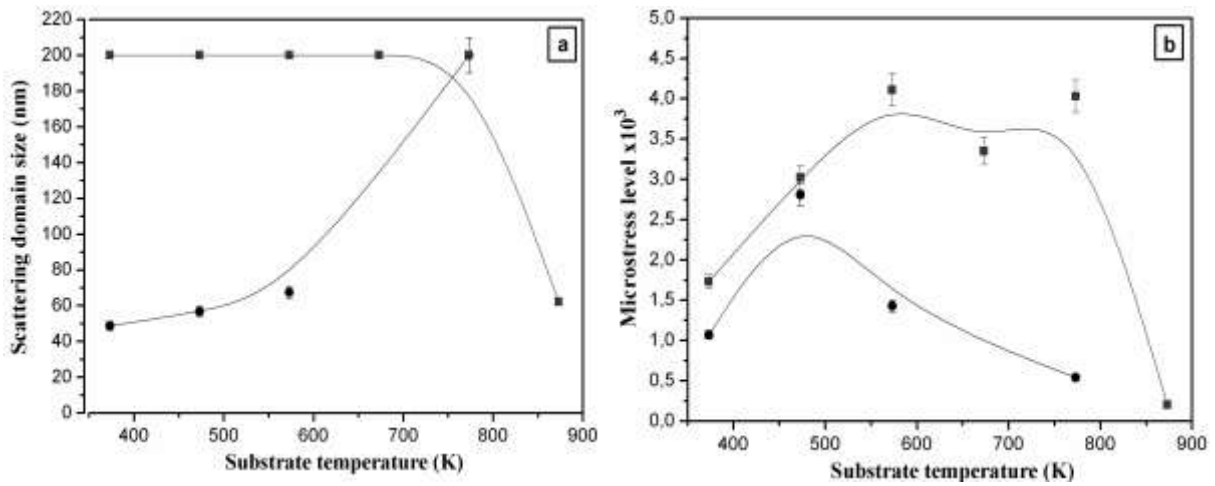


Рисунок 3.12 — Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР L та рівень мікродоформацій ε плівок CdSe в напрямках [002] (●) та [100] (■).

Як видно з рисунку залежність $L-T_s$ у плівках з гексагональною структурою має дещо інший вигляд ніж у шарах з кубічною. Кристаліти вюрцитної фази низькотемпературних конденсатів складаються з субзерен близьких за формою до циліндричної та витягнутих у напрямі кристалографічної осі c . Висота цих циліндрів $L_{(002)} \sim 200$ нм (більші значення є нефізичними [96-98]) у низькотемпературних конденсатах ($T_s = 373$ К) у декілька разів перевершує їх діаметр $L_{(100)} \sim 49$ нм. При підвищенні температури конденсації діаметр циліндрів збільшується досягаючи $L_{(100)} = 200$ нм у плівках отриманих при $T_s = 773$ К. в той час як їх висота зменшується до 62 нм. Це може бути обумовлене утворенням у таких шарах ДП за аналогією до плівок з кубічною структурою.

Рівень мікродеформацій в плівках CdSe суттєво залежав від напрямку їх вимірювання. Так мікродеформації в напрямі паралельному кристалографічній осі c ($\varepsilon_{(002)} = (1,73-4,11) \cdot 10^{-3}$) в основному були у 2-3 рази більшими ніж у напрямку перпендикулярному цій осі ($\varepsilon_{(100)} = (0,54-2,81) \cdot 10^{-3}$). При цьому залежність $\varepsilon - T_s$ у обох напрямках була подібною, величина мікродеформацій при збільшенні температури підкладки спочатку зростала, а потім швидко спадала у високотемпературних конденсатах.

За визначеними значеннями мікродеформацій, з використанням добре відомого виразу $\sigma = E\varepsilon$, нами був розрахований рівень мікронапружень у плівках халькогенідів. При цьому було взяті значення модуля Юнга з [102-104]. Отримані значення σ для кубічних плівок ZnTe наведені у таблиці 3.2. Було встановлено, що рівень мікронапружень у плівках ZnTe змінюється в інтервалі $\sigma = (20-83)$ МПа. Максимальні значення мікронапружень ($\sigma = 83$ МПа) за величиною виявилися суттєво (у 3-5 разів) меншими, ніж виявлені рентгенівським методом у [105] ($\sigma = (231-407)$ МПа) у електроосаджених плівках ZnTe. Разом з тим розмір ОКР у досліджених плівках був близьким до виявленого у шарах, нанесених електроосадженням ($L = 44,7-78,0$ нм). В той же час цей розмір був у 2-3 рази більший ніж у шарах, отриманих методом вакуумної конденсації $L = 13,8-16,5$ нм [106]. Така тенденція була характерною для плівок всіх сполук A_2B_6 нанесених у КЗО.

Таким чином, результати досліджень субструктури плівок халькогенідів, отриманих методом КЗО свідчать про їх більшу структурну досконалість порівняно з шарами, отриманими методом випаровування у відкритому вакуумі та деякими іншими.

Відомо, що субграниці блоків різних матеріалів утворюються дислокаціями, розташованими по їх межах, одночасно дислокації, розташовані в об'ємі блоку, приводять до виникнення мікродеформацій. Це дозволяє зробити оцінку середньої густини дислокацій у плівках

халькогенідів за величиною мікродеформацій ε та розміром ОКР L . При цьому нами використовували вирази наведені у [99-100, 105].

Таблиця 3.2 — Мікронапруження та густина дислокацій в плівках ZnTe

T_s , К	(hkl)	L , нм	$\varepsilon 10^3$	σ , МПа	$\rho_L, 10^{-13}$, лін/м ²	$\rho_\varepsilon, 10^{-13}$, лін/м ²	$\rho, 10^{-13}$, лін/м ²
шихта	(111)—(222)	37,54	1,19	76,16	212,9	18,3	31,2
	(200)—(400)	75,21	1,07	68,48	53,0	19,7	16,2
323	(111)—(222)	59,39	1,29	82,56	85,1	21,5	21,4
	(200)—(400)	94,25	0,33	21,12	33,8	1,9	3,98
423	(111)—(222)	63,93	1,11	71,04	73,4	15,9	17,1
	(200)—(400)	48,65	0,42	26,88	126,8	3,0	9,8
468	(111)—(222)	65,54	0,43	27,52	69,8	2,4	6,5
	(200)—(400)	70,65	0,79	50,56	60,1	10,7	12,7
473	(111)—(222)	60,76	0,64	40,96	81,3	5,3	10,4
	(200)—(400)	—	—				
603	(111)—(222)	68,87	0,46	29,44	63,3	2,7	6,6
	(200)—(400)	75,98	0,51	32,64	51,9	4,5	7,6
693	(111)—(222)	67,50	0,64	40,96	65,8	5,3	9,3
	(200)—(400)	69,34	0,46	29,44	62,4	3,6	7,5
773	(111)—(222)	62,07	0,49	31,36	77,9	3,1	7,8

Результати розрахунків концентрації дислокацій на межах ОКР, в їх об'ємі та повної у плівках ZnTe представлені у таблиці 3.2. Як видно, досліджені плівки халькогеніду характеризуються досить низькою (див. наприклад [105], де $\rho = (6,3-16,6) \cdot 10^{14}$ лін/м²) концентрацією дислокацій, а залежність $\rho-T_s$ описується кривою з мінімумом. Розрахунки свідчать, що дислокації в основному зосереджені на межах ОКР, об'єм кристалітів практично вільний від дислокацій. Як показали оцінки, в середньому одна внутрішня дислокація припадає приблизно на 10 блоків. На рис.3.13 наведена залежність концентрації дислокацій в об'ємі ОКР, на їх границях та повна в плівках CdTe від температури їх конденсації.

Характерним при визначенні розмірів ОКР методом Хола та потрійної згортки у матеріалах з кубічною структурою є те, що розраховані значення $L_{(h00)} > L_{(hhh)}$. Можливі такі пояснення цього факту: або ОКР дійсно є нерівноосними, їх розміри у напрямку, перпендикулярному кристалографічним площинам (111), є меншими ніж у напрямку,

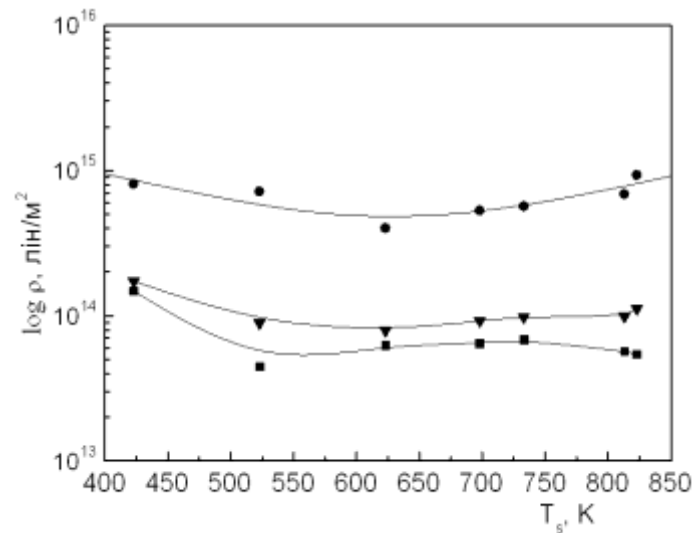


Рисунок 3.13 — Залежність концентрації дислокацій в об'ємі ОКР (■), на їх границях (▼) та повна (●) у плівках CdTe від температури підкладки T_s

перпендикулярному (200), або ОКР є рівноосними, але свій вклад у уширення ліній, що відповідають відбивання від площин з (hhh) , вносять ДП [99-100].

Якщо вважати, що ОКР є рівноосними, а додаткове уширення ліній (111) та (222) пов'язане з присутністю ДП, можна розрахувати концентрацію сумарної кількості деформаційних та ростових дефектів з використанням співвідношення наведеного у [99-100]. Результати розрахунку α' в плівках телуриду цинку наведені у таблиці 3.2 та на рис. 3.14.

Як видно з рис.3.14 загальна концентрація ДП α' у плівках ZnTe зменшується при зростанні температури підкладки від 0,67% ($T_s = 323$ К) до 0,04% ($T_s = 693$ К). Найбільша їх кількість (1,43%) спостерігається у шихті. Ці величини суттєво менші ніж знайдені у плівках ZnTe, отриманих електрохімічним осадженням при температурах розчину $T = (303-363)$ К ($\alpha' = (1,5-8,5)\%$) [105]. Одночасно, як у досліджених плівках, так і електрохімічно осаджених, спостерігається тенденція до зменшення концентрації ДП при збільшенні температури синтезу шарів. Отримані результати добре корелюють з даними про термодинамічні параметри сфалеритної та вюрцитної фаз цієї сполуки [59, 71]. При збільшенні T_s

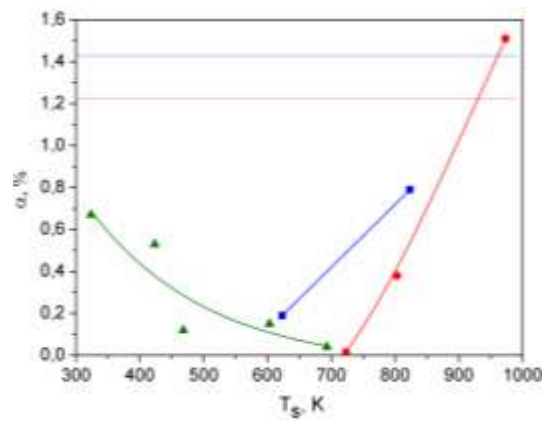


Рисунок 3.14 — Залежність концентрації ДП α в плівках халькогенідів від температури підкладки T_s . Прямими лініями позначена концентрація дефектів у шихті

стійкість кубічного ZnTe зростає, ймовірність порушення порядку чередування площин (111) зменшується, відповідно зменшується концентрація ДП. Зворотна тенденція спостерігається у плівках ZnS (CdTe). При зростанні T_s в цих матеріалах спостерігається збільшення концентрації ДП.

3.5 Врахування процесів випаровування, перенесення та конденсації при одержанні тонких плівок телуриду кадмію у КЗО

Електрофізичні характеристики плівок CdTe з малим вмістом протяжних дефектів в значній мірі визначаються ансамблем власних дефектів. Дослідження впливу технологічних параметрів осадження плівок у КЗО на процеси дефектоутворення у матеріалі неможливе без детального вивчення складу пари, що конденсується на підложку та знаходиться у стані рівноваги з ТД. До процесів, які істотно впливають на склад пари над підкладкою необхідно віднести: процеси випаровування та дисоціації вихідного матеріалу у випарнику; перенесення суміші газів між випарником та підкладкою під дією градієнта температур $T_e > T_s$; конденсацію пари на підкладку.

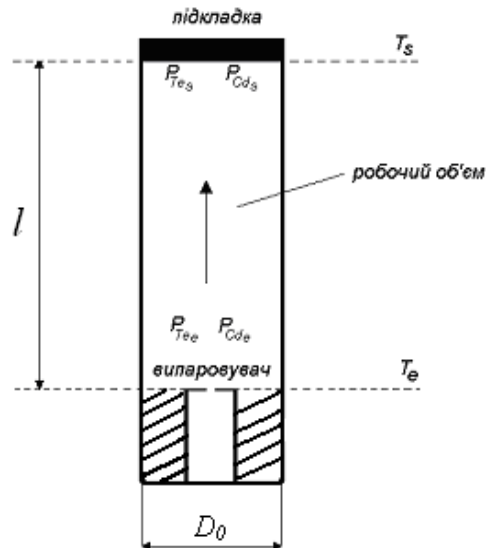


Рисунок 3.15 – Конструкція КЗО, що використовувалася при моделюванні.

Більш докладно розглянемо перелічені процеси для КЗО, конструкція якого схематично наведена на рис.3.15. Відомо, що при випаровуванні CdTe повністю дисоціює згідно реакції [71]:

$$P_{Cd\ e} \cdot P_{Te\ e}^{1/2} = K_{CdTe} = f(T_e), \quad (3.1)$$

де $P_{Cd\ e}$, $P_{Te\ e}$ — парціальні тиски пари кадмію та телуру біля випарника;

$\lg K_{CdTe} = -\frac{A_1}{T_e} + B_1$; $A_1=29283$, $B_1=18,881$ — термодинамічні константи.

У випадку стехіометричної сполуки коли $P_{Cd\ e} = 2 P_{Te\ e}$ співвідношення (3.1) набуває вигляду:

$$P_{Cd\ e} = 2^{1/3} K_{CdTe}^{2/3}, \quad (3.2)$$

Розрахунки тиску пари компонентів сполуки та їх суміші біля випарника $P_{Cd\ e}$, $P_{Te\ e}$, $P_{tot\ e} = P_{Cd\ e} + P_{Te\ e}$ для різних температур випаровування наведені на рисунку 3.16.

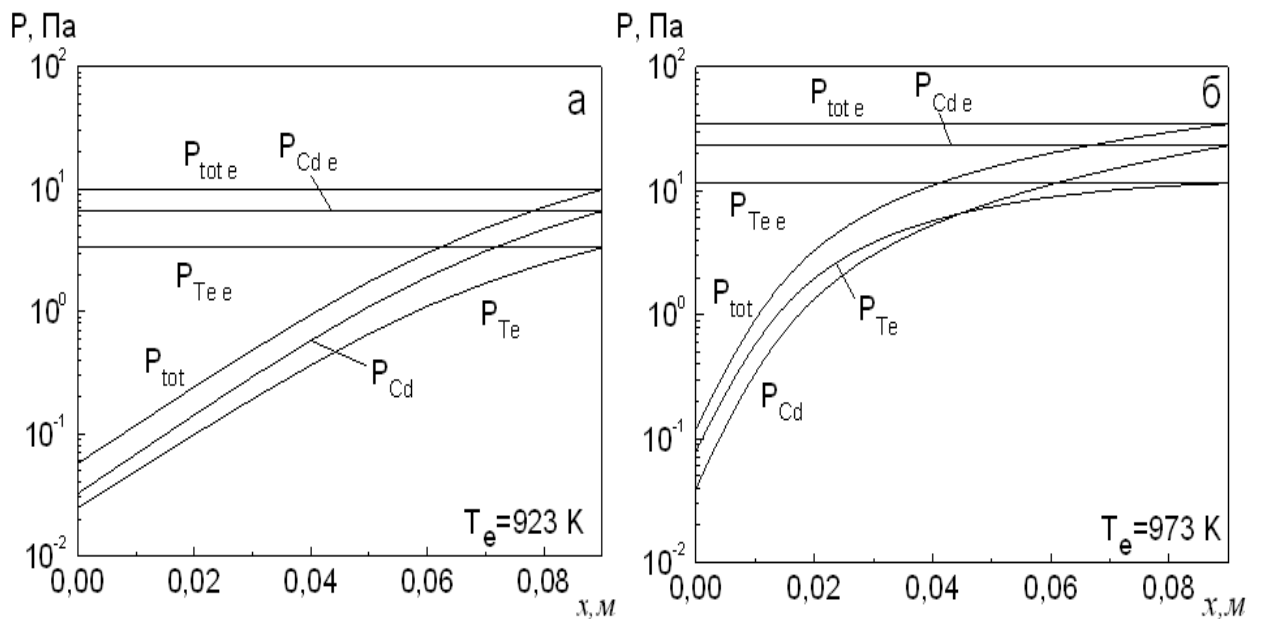


Рисунок 3.16 – Залежність парціальних тисків компонентів сполуки, суміші газів біля випарника та за довжиною робочої камери x при різних температурах випарника, діаметр робочої камери $D_0 = 0,05$ м.

Моделювання процесів перенесення пари між випарником і підкладкою будемо проводити враховуючи одночасне існування конвекційної та дифузійної складових, тобто вважаючи режим течії газу перехідним [107].

$$J_{Cd} = J_{Cd\ dif} + J_{Cd\ con}, \quad J_{Te} = J_{Te\ dif} + J_{Te\ con}, \quad (3.3)$$

де $J_{Cd\ dif}$, $J_{Cd\ con}$, $J_{Te\ dif}$, $J_{Te\ con}$ — дифузійні та конвективні потоки пари компонентів сполуки.

Ці потоки можна представити у стандартному вигляді так [108]:

$$J_{Cd} = \frac{P_{Cd}}{\sqrt{2\pi\mu_{Cd}RT_e}}, \quad J_{Te} = \frac{P_{Te}}{\sqrt{2\pi\mu_{Te}RT_e}}, \quad (3.4)$$

де μ_{Cd} , μ_{Te} – молярні маси кадмію та телуру;

R – газова стала.

Дифузійну складову розрахуємо за допомогою 1-го закону Фіка:

$$J_{Cd\ dif} = -D_{Cd} \frac{dn_{Cd}}{dx}, \quad J_{Te\ dif} = -D_{Te} \frac{dn_{Te}}{dx}, \quad (3.5)$$

де n_{Cd} , n_{Te} — концентрації компонентів сполуки у газовій фазі;

$$D = D_{Cd} = D_{Te} = \frac{4,59 \cdot 10^{-4} (T_e)^{3/2}}{P_{tot\ e}} \quad \text{— відповідні коефіцієнти дифузії, які}$$

розраховувалися нами у наближенні жорстких куль за стандартними співвідношеннями, у відповідності до діаметрів частинок $d_{Cd} = 0,31 \cdot 10^{-9}$ м, $d_{Te} = 0,34 \cdot 10^{-9}$ м. У подальшому для спрощення розрахунків будемо вважати, що коефіцієнт дифузії не змінюється за довжиною робочої камери та залежить тільки від загального тиску пари біля випарника $P_{tot\ e}$.

Конвективну складову розрахуємо за допомогою закону Хагена – Пуазейля, записаного для потоку речовини:

$$J_{Cd\ con} = \frac{r^2}{8\eta_v} n_{Cd} \left(-\frac{dP_{tot}}{dx} \right), \quad J_{Te\ con} = \frac{r^2}{8\eta_v} n_{Te} \left(-\frac{dP_{tot}}{dx} \right), \quad (3.6)$$

де $r = D_0/2$ – радіус поперечного перерізу робочого об'єму;

$P_{tot} = P_{Cd} + P_{Te}$ — загальний тиск газу у робочому об'ємі; η_v – коефіцієнт в'язкості (при розрахунках η_v скористаємось тими ж спрощеннями, що і при розрахунках D).

У подальшому у співвідношеннях (3.5) - (3.6) будемо враховувати зв'язок між концентрацією частинок і тиском газу $n = P/kT$.

У результаті отримаємо систему рівнянь:

$$-\frac{D}{kT_e} \frac{dP_{Cd}}{dx} + \frac{r^2}{8\eta_v} \frac{P_{Cd}}{kT_e} \left(-\frac{dP_{tot}}{dx} \right) = J_{Cd}, \quad (3.7)$$

$$-\frac{D}{kT_e} \frac{dP_{Te}}{dx} + \frac{r^2}{8\eta_v} \frac{P_{Te}}{kT_e} \left(-\frac{dP_{tot}}{dx} \right) = J_{Te}, \quad (3.8)$$

Розв'яжемо цю систему диференціальних рівнянь відносно P_{tot} , взявши до уваги співвідношення (3.4) та застосувавши граничні умови $L_0=x$, $x=0$, де L_0 — довжина робочої камери. В результаті аналітичних перетворень система зводиться до виду:

$$\ln P_{tot} + A \cdot P_{tot} - B_2 \cdot x - \ln(\exp((B_1 - B_2) \cdot x) + 1/C) - A \cdot (P_{tot e}) - \ln(P_{Cd e}) + B_1 \cdot L_0 = 0, \quad (3.9)$$

$$\text{де } A = \frac{r^2}{8 \cdot D \cdot \eta_v}; \quad B_1 = \frac{k \cdot T_e}{D \cdot Q_1}; \quad B_2 = \frac{k \cdot T_e}{D \cdot Q_2}; \quad Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_{Cd}RT_e}}; \quad Q_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu_{Te}RT_e}};$$

$$C = \frac{P_{Cd e}}{P_{Te e}} \cdot \exp((B_2 - B_1) \cdot L_0) \text{ — константи.}$$

Розв'язавши рівняння (3.9) чисельно, ми отримаємо значення P_{tot} у будь-якому перерізі x робочої камери.

Для знаходження значень парціальних тисків P_{Cd} , P_{Te} скористаємось співвідношеннями (3.10) та (3.11):

$$P_{Te} = \frac{P_{tot}}{1 + C \cdot ((B_1 - B_2) \cdot x)}, \quad (3.10)$$

$$P_{Cd} = P_{Te} \cdot C \cdot \exp((B_1 - B_2) \cdot x). \quad (3.11)$$

Деякі результати розрахунків P_{tot} , P_{Cd} , P_{Te} наведені на рис. 3.16.

Як видно з рис. 3.16 в процесі переміщення пари кадмію і телуру від випарника до підкладки (якій, згідно з граничними умовами, відповідає нульова координата) внаслідок існування в'язкості її тиск падає. Збільшення температури випарника, а значить і тисків пари компонентів у робочій камері, як і очікувалося, приводить до збільшення падіння тиску біля підкладки (рис. 3.16 а, б). Слід відмітити, що внаслідок різних властивостей атомів кадмію і телуру, в ряді випадків падіння тиску металу за довжиною КЗО відбувається швидше ніж халькогену (рис.3.16 б). В результаті при деяких режимах випаровування існує оптимальна довжина КЗО, де пара сполуки стає стехіометричною, відповідно у цьому перерізі можуть бути отримані плівки CdTe зі складом близьким до стехіометричного.

Залежність потоків пари компонентів сполуки та їх суміші біля випарника і підкладки від температури випарника наведена на рис.3.17.

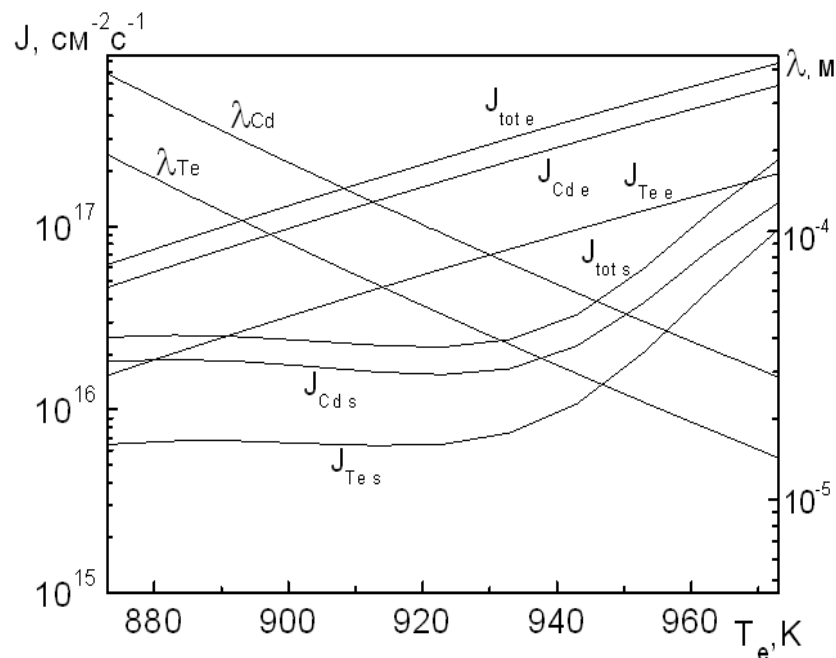


Рисунок 3.17 – Залежність потоків пари компонентів сполуки та їх суміші біля випарника і підкладки від T_e . На рисунку наведені розрахунки середньої довжини вільного пробігу молекул речовини. Довжина робочого об'єму $L_0=0,05$ м, радіус $r=0,025$ м

На цьому ж рисунку представлений розрахунок довжини вільного пробігу молекул $\lambda_{Cd(Te)} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi a^2 n_{Cd(Te)}} = \frac{kT_e}{\sqrt{2}\pi d_{Cd(Te)}^2 P_{tot e}}$ компонентів суміші залежно від T_e . Як видно з рисунку, збільшення температури випарника приводить до зменшення довжини вільного пробігу молекул, що визначається підвищенням тиску пари суміші $P_{tot e}$ біля випарника та відповідного потоку речовини $J_{tot e}$.

Як і у випадку тиску, значення потоків компонентів сполуки $J_{Cd s}$, $J_{Te s}$ і їх суміші $J_{tot s}$, зменшуються у процесі перенесення від випарника до підкладки (рис.3.17).

Як відомо з [71], якщо потік пари потрапляє на підкладку нагріту до високих температур то частина речовини конденсується, а частина ревіпаровується. Оскільки, нас цікавить область квазірівноважних режимів конденсації телуриду кадмію, представимо потік, що падає на підкладку, як суму потоків конденсації і десорбції:

$$J_{Cd s} = J_{Cd \bar{n}} + J_{Cd d}, \quad J_{Te s} = J_{Te \bar{n}} + J_{Te d}, \quad (3.12)$$

де $J_{Cd d}$ — потік десорбції;

$J_{Cd c}$ — потік що конденсується на підкладку.

Ці потоки будемо розраховувати виходячи з середньої кількості ударів частинок, що припадають на поверхню підкладки. Для знаходження потоків десорбції припустимо, що у результаті ревіпаровування утворюється пара, яка знаходиться у стані термодинамічної рівноваги з підкладкою [71].

$$J_{Cd d} = \frac{P_{Cd s}^0}{\sqrt{2\pi\mu_{Cd}RT_s}}, \quad J_{Te d} = \frac{P_{Te s}^0}{\sqrt{2\pi\mu_{Te}RT_s}}, \quad (3.13)$$

$$\text{де } \lg P_{Cd_s}^0 = -A_1^0/T_s + B_1^0, \lg P_{Te_s}^0 = -A_2^0/T_s + B_2^0.$$

При розрахунках потоків, які конденсуються на підкладку необхідно знати величину поверхневих густин сконденсованих атомів кадмію N_{Cd} і молекул телуру N_{Te} . Їх можна розрахувати виходячи з класичної теорії конденсації так:

$$N_{Cd} = \frac{J_{Cd}}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_{aCd}}{kT_s}\right), N_{Te} = \frac{J_{Te}}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_{aTe}}{kT_s}\right), \quad (3.14)$$

де ν_0 — власна частота коливань атома на поверхні ($\nu_0 = 10^{12} - 10^{13} \text{ c}^{-1}$); $E_{aCd} = 0,81 \text{ eV}$, $E_{aTe} = 0,90 \text{ eV}$ відповідні енергії активації адсорбції [71].

Знаючи поверхневі концентрації компонентів і врахувавши поверхневу дифузію, знайдемо поверхневу концентрацію CdTe на підкладці.

$$N_{CdTe} = \bar{D} N_{Cd} \cdot N_{Te}, \quad (3.15)$$

$$\text{де } \bar{D} = D_{0Cd} \exp\left(-\frac{E_{dif Cd}}{kT_s}\right) + D_{0Te} \exp\left(-\frac{E_{dif Te}}{kT_s}\right) = D_{0Cd} D_{0Te} \exp\left(-\frac{E_{dif CdTe}}{kT_s}\right) \text{ —}$$

середній коефіцієнт поверхневої дифузії;

$E_{dif CdTe}$ — середня енергія активації поверхневої дифузії.

Таким чином, для проведення коректних розрахунків поверхневих концентрацій частинок сполуки необхідно знати значення E_{aCd} , E_{aTe} , $E_{dif CdTe}$. При цьому необхідно врахувати, що ці величини можуть змінюватися при зміні температури підкладки або випарника.

Зосередимо увагу на інтервалі температур підкладки $T_s = (723 - 823) \text{ K}$ і випарника $T_e = 893 \text{ K}$ де конденсація матеріалу відбувається у квазірівноважних умовах. Згідно [71] домінуючим процесом при таких

режимах осадження плівок CdTe є десорбція, а визначена експериментально енергія активації адсорбції в цій області має значення $E_{aCdTe} \approx 1,6$ еВ. Згідно співвідношень (3.14)-(3.15) можна записати:

$$E_{aCdTe} = E_{aTe} + E_{aCd} - E_{dif CdTe} \quad (3.16)$$

Таким чином, значення E_{aCd} , E_{aTe} повинні задовольняти співвідношення (3.16) враховуючи, що у більшості робіт [109-110] отримане значення $E_{dif CdTe} \approx 0,11$ еВ.

Виберемо зі всього набору експериментальних даних про енергії активації адсорбції елементів сполуки CdTe, ті енергії активації значення яких найбільш точно відповідають виразу (3.16). Такими енергіями є $E_{aCd} = 0,81$ еВ, $E_{aTe} = 0,96$ еВ [109, 111].

Знаючи величини енергій активації адсорбції елементів сполуки та потоки, що падають на підкладку, згідно (3.14) можна розрахувати поверхневі концентрації частинок Cd та Te₂. Здійснивши перехід від поверхневої концентрації $N_{Cd(Te)}$ до об'ємної $n_{Cd(Te)}$ за допомогою співвідношення $N_{Cd(Te)} = an_{Cd(Te)}$, та скориставшись зв'язком між об'ємною концентрацією частинок і тиском газу $n_{Cd(Te)} = P_{Cd(Te)} / kT_e$ отримаємо значення тисків компонентів сполуки, що сконденсувались на підкладку $P_{Cd c}$, $P_{Te c}$. Відповідні розрахунки наведені на рис.3.18.

Як видно з рис. 3.18 при збільшенні T_s тиски сконденсованої пари суттєво зменшуються, це

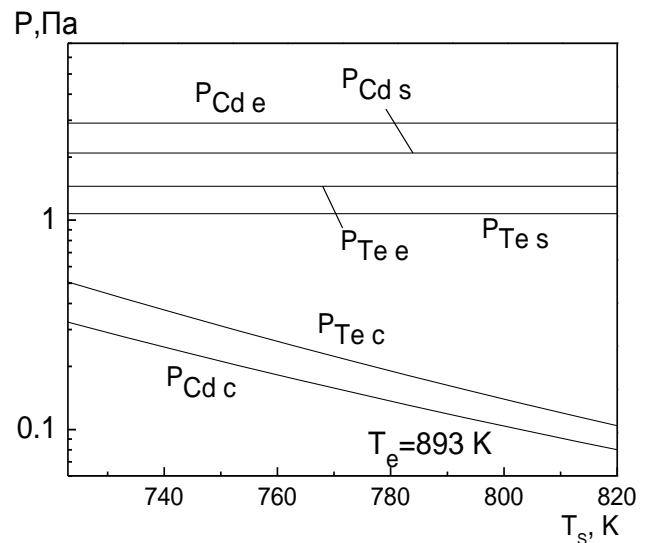


Рисунок 3.18 – Залежність тисків сконденсованих частинок від температури підкладки

можна пояснити посиленням десорбції частинок з підкладки. Відомо [71], що у процесі конденсації CdTe пара халькогену краще конденсується на підкладку ніж пара металу, це підтверджується нашими розрахунками: тиск $P_{Te\ c}$ дещо більший $P_{Cd\ c}$.

Визначивши N_{Cd} та N_{Te} у відповідності до співвідношення (3.13) легко розрахувати N_{CdTe} . Аналогічно до розрахунків $P_{Cd\ c}$, $P_{Te\ c}$ можна знайти тиск сконденсованої пари сполуки $P_{CdTe\ c}$, після цього з використанням стандартного співвідношення

$J_{CdTe\ c} = P_{CdTe\ c} / \sqrt{2\pi\mu_{CdTe}RT_s}$, легко отримати значення відповідного даному тиску потоку сконденсованих частинок $J_{CdTe\ c}$.

Як видно з рис 3.19 при збільшенні температури підкладки, за рахунок десорбційних процесів, величина $J_{CdTe\ c}$ зменшується. Максимальним вплив десорбційних процесів стає при критичних температурах підкладки $T_s \approx 823$ К, вище яких плівки CdTe в КЗО, як правило, не конденсуються.

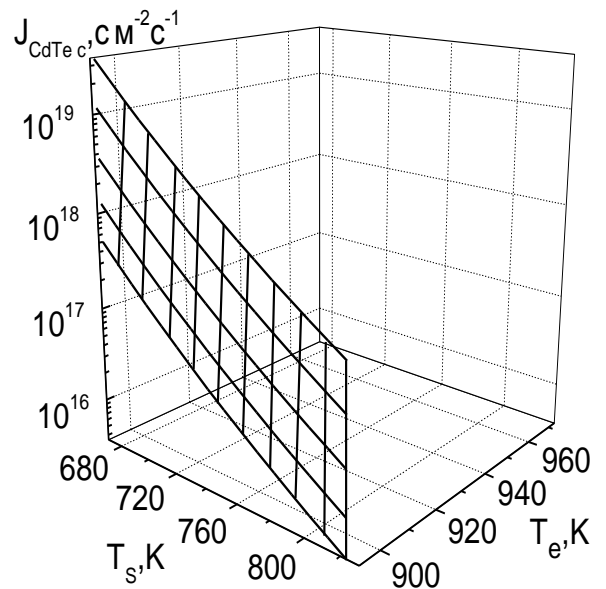


Рисунок 3.19 – Залежність потоку сконденсованих на підкладку частинок сполуки від температур підкладки та випарника

Висновки до розділу 3

1. Вивчені особливості структуроутворення полікристалічних шарів халькогенідів цинку і кадмію, нанесених у КЗО на неорієнтуючі підкладки. Встановлено, що плівки ZnTe, отримані в широкому інтервалі температур підкладки, високотемпературні конденсати CdTe ($T_s > (473-523)$ К) і низькотемпературні – ZnS ($T_s < 573$ К) мають однофазну кубічну структуру. У низькотемпературних конденсатах CdTe високотемпературних ZnS (ZnSe) спостерігається присутність слідів (на рівні декількох відсотків) метастабільної гексагональної фази. Плівки CdSe в основному мають гексагональну структуру, проте в конденсатах отриманих при $T_s < 473$ К спостерігаються сліди кубічної фази. Показано, що метастабільна фаза в основному зосереджена в мелкодисперсній області плівок, що формується поблизу неорієнтуючої підкладки.

2. Розрахунки за методом зворотних полюсних фігур дозволили виявити в плівках з кубічною структурою аксіальну текстуру росту [111], досконалість якої покращувалася при збільшенні товщини конденсатів і залежала від режимів їх отримання. У шарах CdSe з гексагональною структурою, нанесених при $T_s < 773$ К, вдалося виявити текстуру росту [002], яка при великих температурах підкладки змінювалася на текстуру [102]. Виявлений ефект зниження досконалості текстури плівок в області зміни механізму їх росту від пошарового до стовпчастого та в області умов росту близьких до термодинамічно рівноважних.

3. При вивченні халькогенідних сполук із структурою сфалерита встановлено, що найменший розмір ОКР L мають плівки ZnS, а найбільший CdTe. Показано, що на $L(T_s)$ - залежностях матеріалів з кубічною структурою спостерігається екстремум при температурах підкладки $T_s = (600-700)$ К якому відповідає найбільший розмір ОКР. Встановлено також, що вище за деяку критичну температуру рівень мікрODEформацій в досліджених

конденсатах монотонно зменшується при збільшенні T_s . Розрахована концентрація ДП в плівках халькогенідів і встановлений вплив на неї температури конденсації шарів.

4. В результаті проведених досліджень визначені фізико-технологічні умови конденсації однофазних, високотекстурованих, структурнодосконалих плівок сполук A_2B_6 з низькою концентрацією внутрішніх дефектів та малим відхиленням від стехіометрії.

5. Проведене моделювання термодинамічних процесів, що супроводжують випаровування, перенесення та конденсацію тонких плівок CdTe у КЗО. Побудована модель, яка передбачає перенесення в'язких газів у перехідному режимі від випарника до підкладки:

- показано, що процеси перенесення істотно впливають на величини потоків пари та парціальні тиски компонентів сполуки біля підкладки. Різниця тисків біля випарника та підкладки може становити (10-100) Па залежно від довжини робочої камери КЗО;

- встановлено, що внаслідок різних властивостей атомів кадмію і телуру, у ряді випадків падіння тиску металу за довжиною КЗО відбувається швидше ніж халькогену. Це дозволило визначити оптимальні для конденсації стехіометричних плівок CdTe розміри КЗО.

6. Враховано процеси десорбції, що супроводжують конденсацію плівок в умовах близьких до термодинамічно рівноважних ($T_s=(723-823)$ К). Показано, що завдяки цим процесам, величина тиску речовини, яка конденсується на підкладку, може бути меншою від тиску пари, яка досягла підкладки, на 1-1,5 Па залежно від режимів конденсації плівок.

7. З урахуванням процесів в'язкого перенесення між випаровувачем та підкладкою розраховані потоки компонентів сполуки та їх парціальні тиски біля підкладки залежно від фізико-технологічних параметрів конденсації плівок. Це в подальшому дозволить більш адекватно розрахувати ансамбль ТД в плівках.

РОЗДІЛ 4

ОТРИМАННЯ ПЛІВОК $Cd_{1-x}Mn_xTe$ З МАЛИМ ВМІСТОМ
МАРГАНЦЮ

4.1 Розрахунок тиску компонентів сполуки

Складність отримання плівок $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з шихти яка містить три компоненти пов'язана з особливостями випаровування сполук A_2B_6 . Як добре відомо ці сполуки випаровуються з дисоціацією за формулою: $AB(\text{тверда фаза}) = A(\text{газова фаза}) + 1/2 B_2(\text{газова фаза})$. В результаті газова фаза при випаровуванні шихти $Cd_{1-x}Mn_xTe$ містить як атоми кадмію, марганцю так і молекули телуру. При цьому тиск насиченої пари окремих компонентів у газовій фазі може бути визначений за формулою $\lg P = -A/T + B - C \lg T - DT$, де A, B, C, D – відомі з довідників константи [71], наведені в таблиці 4.1. У випадку трикомпонентної пари тиск над підкладкою (без врахування явищ перенесення) визначається співвідношенням

$$P = P(Cd) + P(Mn) + P(Te_2) = \alpha_0(Cd)P(Cd)N(Cd) + \alpha_0(Mn)P(Mn)N(Mn) + \alpha_0(Te_2)P(Te_2)N(Te_2), \quad (4.1)$$

де $P(Cd), P(Mn), P(Te_2)$ тиски насиченої пари компонентів сполуки; $\alpha_0(Cd), \alpha_0(Mn), \alpha_0(Te_2)$ — коефіцієнти оберненої акомодатії відповідних атомів, які дорівнюють відношенню кількості атомів що реконденсувалися з поверхні підкладки до кількості атомів що зіштовхнулися з підкладкою; $N(Cd), N(Mn), N(Te_2)$ — мольні долі відповідних компонент розчину.

При низьких температурах підкладки коефіцієнти α_0 близькі до одиниці.

Таблиця 4.1 – Константи, які були використані при розрахунках тиску пари Cd, Te, Mn, CdTe

Матеріал	Cd		Te		Mn	CdTe
	Тв. фаза	Рідка фаза	Тв. фаза	Рідка фаза	Тв. фаза	Тв. фаза
T, K	298-594,3	594,3-1040	298-723	723-1263	298-1517	768-1000
A	5924	5406	9232	6016	15400	9761
B	10,049	11,35	19,667	6,402	12,408	6,57
C	-0,172	-0,975	-2,100	0,400	-0,369	—
D	$-0,642 \cdot 10^{-3}$	—	$-2,308 \cdot 10^{-3}$	—	$-0,739 \cdot 10^{-3}$	—

Відповідні розрахунки тиску насиченої пари Cd, Te, Mn наведені на рис. 4.1. На цьому ж рисунку для порівняння представлені результати розрахунку тиску пари сполуки CdTe. Як видно з рисунку тиск кадмію

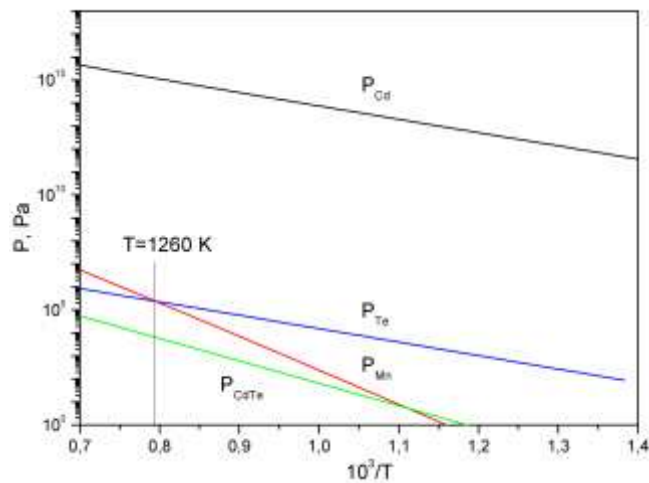


Рисунок 4.1 – Тиски насиченої пари Cd, Te, Mn та CdTe при різних температурах

суттєво перевищує тиск телуру, а той в широкому інтервалі температур випарника тиск марганцю. Лише при температурах випаровування вищих 1260 K тиск марганцю стає більшим тиску телуру. Враховуючі, що для отримання плівок Cd_{1-x}Mn_xTe використовувалася шихта з вмістом марганцю який не перевищував 20%, ця температура ще збільшується.

Таким чином, аналіз показує, що вміст марганцю в плівках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ повинен збільшуватися зі збільшенням температури випаровування шихти. Плівки з великим вмістом марганцю (40-50%) при цьому можуть бути отримані при температурах випарника які суттєво перевищують 1260 К (точка перетину прямих, що описують тиск кадмію та марганцю). Підвищення температури підкладки, внаслідок ревіпаровування в першу чергу компонентів з високим тиском пари, повинно вести до збільшення у складі плівок вмісту марганцю.

Для перевірки вищевикладених висновків нами отримувалася серія тонких плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ на скляних підкладках з шихти яка містила 30% марганцю. Температура підкладки при цьому була низькою $T_s=423$ К (для мінімізації процесу ревіпаровування речовини), а температура випарника змінювалася у інтервалі температур $T_e=(923-1073)$ К. Відповідні температурні режими отримання плівок наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Результати вимірювання ширини ЗЗ та складу плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ за різними літературними даними

Зразок	T_e , К	T_s , К	E_g , eV	x_1 [113]	x_2 [114]	x_3 [115]	x_4 [116]	x_5 [116]
CdMnTe-1	923	423	1,456	-0,05471	-0,05873	-0,06222	-0,00153	0,002239
CdMnTe-2	973	423	1,480	-0,03647	-0,03968	-0,04444	0,016884	0,020149
CdMnTe-3	1023	423	1,561	0,025076	0,024603	0,015556	0,079048	0,080597
CdMnTe-4	1073	423	1,565	0,028116	0,027778	0,018519	0,082118	0,083582

4.2 Вимірювання ширини ЗЗ матеріалу плівок

Вимірювання оптичних характеристик конденсатів здійснювалося за допомогою спектрофотометра СФ-26 в інтервалі довжин хвиль $\lambda=700-1000$ нм. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів $R(\lambda)$ використовувалась приставка ПЗО-2, що забезпечувала при зніманні подвійне відбиття світла від

поверхні експериментальних зразків з врахуванням його відбиття від контрольного зразка. Розрахунок коефіцієнта відбиття (у відсотках) проводився за формулою $R = 10\sqrt{B}$, де B – відлік за шкалою вимірювального амперметра. Розрахунок оптичних констант матеріалу таких як коефіцієнт поглинання (α), ширина 3β , реальна та уявна складові діелектричної проникливості був проведений за допомогою програмного середовища Maple 7 з використанням виразів наведених у [112].

Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, отриманих при різних температурах випаровування шихти, наведені на рис. 4.2. Як видно з рисунку, досліджені двошарові структури скло – плівка $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ характеризуються досить високим коефіцієнтом відбиття, який складає 12-17%, і зростає при збільшенні λ . Це обумовлено слабо вираженим рельєфом низькотемпературних конденсатів та дзеркальністю їх поверхні.

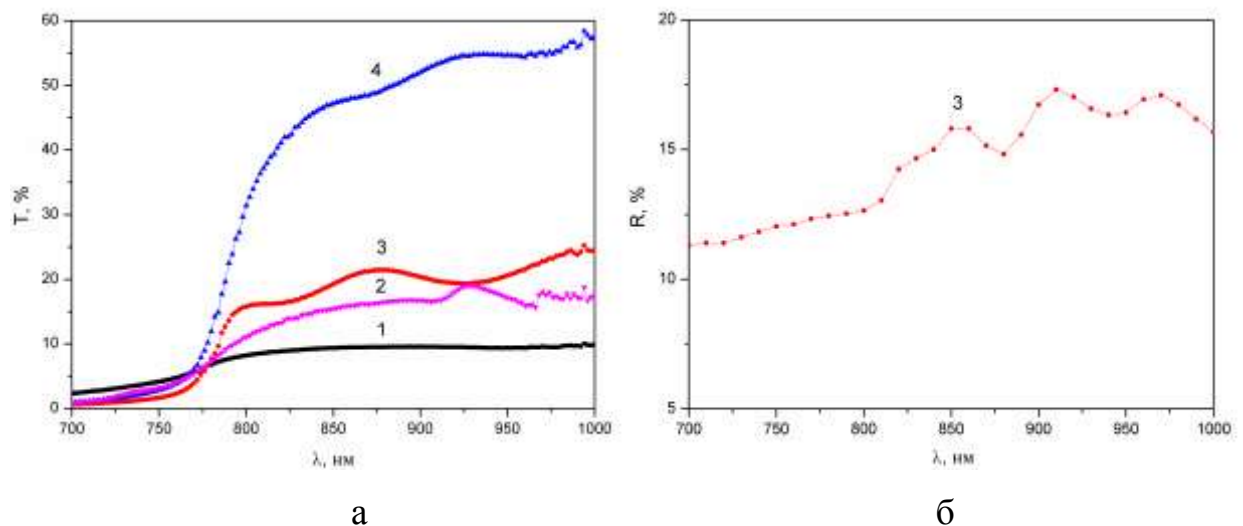


Рисунок 4.2 – Спектри пропускання (а) плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, отриманих при $T_s=423$ К та різних T_e , К: 923 (1); 973 (2); 1023 (3); 1073 (4) та відбиття (б) $T_e=1023$

Спектри пропускання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, отриманих при різних режимах конденсації, мають подібний вигляд (рис. 4.2 а). При довжинах хвилі випромінювання, більших $\lambda \sim (720-730)$ нм (енергіях, менших E_g

матеріалу), відбувається суттєве зростання коефіцієнту пропускання конденсатів. В цьому інтервалі довжин хвиль коефіцієнт пропускання плівок, у деяких випадках сягає (50-60)%. Як на залежностях $R(\lambda)$, так і на $T(\lambda)$ спостерігаються максимуми і мінімуми інтенсивності, пов'язані з інтерференцією випромінювання у тонких шарах халькогеніду (як вже вказувалося, їх товщина була малою та складала $d \leq 1,5$ мкм). Інтерференційні піки, що присутні на цих спектрах, свідчать про однорідність досліджених плівок за площею.

Для визначення оптичної ширини $3\beta E_g$ твердого розчину нами було використане наступне загальне співвідношення, справедливе як для прямозонних, так і непрямоzonних напівпровідників:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m, \quad (4.2)$$

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

$h\nu$ – енергія оптичних квантів;

a – коефіцієнт поглинання матеріалу;

m – показник ступеня, який визначається механізмом поглинання фотонів у напівпровіднику.

Для прямозонних матеріалів, яким є $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $m=1/2$. З цього випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину 3β напівпровідника. Спектри поглинання плівок халькогеніду, необхідні для розрахунку E_g , знаходилися нами за спектрами пропускання та відбиття світла з використанням співвідношення

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T}{(1-R)^2} \right). \quad [112].$$

Коефіцієнт поглинання плівок в області енергій випромінювання, більших ширини 3β , звичайно становив $\alpha = (1-5) \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ (рис. 4.3).

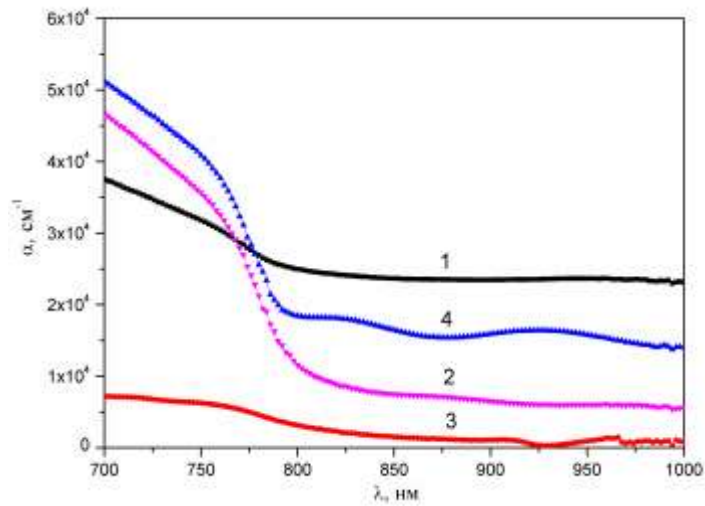


Рисунок 4.3 – Спектри поглинання випромінювання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, отриманих при $T_s=423$ К та різних T_e , К: 923 (1); 973 (2); 1023 (3); 1073 (4)

На рисунку 4.4 наведені залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, які використовувалися для визначення ширини ЗЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Як видно з рисунку ці залежності в області енергій близьких до червоної межі фотоефекту апроксимуються однією лінією. Енергії, що відсікалися на осі x , відповідають ширині ЗЗ матеріалу, яка складає $E_{gl}=(1,46-1,57)$ еВ. Відповідні результати для досліджених зразків наведені у таблиці 4.2.

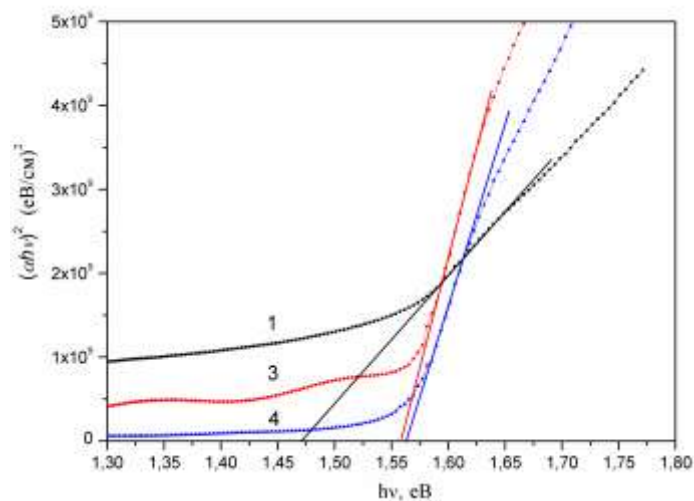


Рисунок 4.4 – Визначення оптичної ширини ЗЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Наведені результати для плівок отриманих при $T_s=423$ К та різних T_e , К: 923 (1); 1023 (3); 1073 (4)

4.3 Визначення вмісту марганцю у шарах

В подальшому отримані експериментально значення ширини ЗЗ матеріалу були використані для визначення вмісту марганцю у твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ за відомими залежностями $E_g - x$. Для цього використовувалися наступні вирази взяті із літературних джерел [113-116]

$$E_g = 1,528 + 1,316x, \quad (4.3)$$

$$E_g = 1,53 + 1,26x, \quad (4.4)$$

$$E_g = 1,54 + 1,35x, \quad (4.5)$$

$$E_g = 1,458 + 1,303x, \quad (4.6)$$

$$E_g = 1,453 + 1,34x. \quad (4.7)$$

Відповідні залежності E_g-x наведені на рис. 4.5. Значення x визначенні з цих залежностей узагальнені у таблиці 4.2. Як видно з таблиці концентрації марганцю у досліджених плівках, отримані з використанням залежностей E_g-x наведених різними авторами, суттєво відрізняються між собою, а іноді концентрація має від'ємне значення, що є нефізичним. Найбільш привабливим з цієї точки зору є вираз (4.7) отриманий у [116], він дає тільки позитивні значення x . Це співвідношення буде використане нами у подальшому для додаткових розрахунків. В той же час, використання всіх відомих залежностей E_g-x (співвідношення (4.3)-(4.7)) свідчить про вміст у досліджених плівках марганцю на рівні $x=0,02-0,08$. Слід відзначити що при цьому була помічена тенденція до збільшення концентрації марганцю у конденсатах при збільшенні температури випаровування шихти.

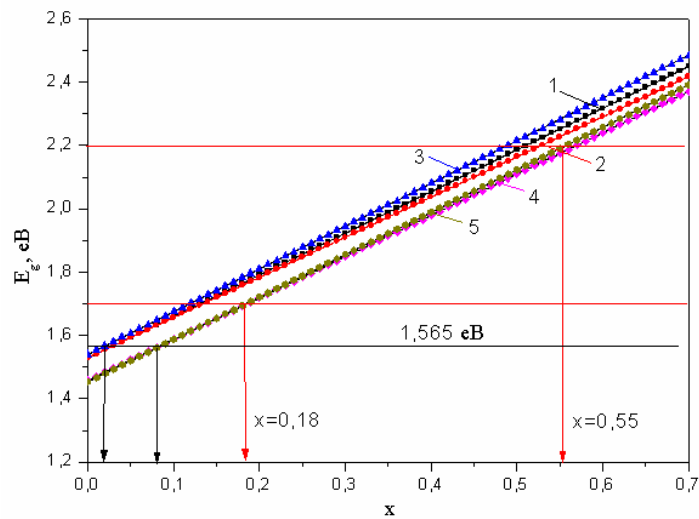


Рисунок 4.5 — Залежність ширини $33 E_g$ потрійної сполуки $Cd_{1-x}Mn_xTe$ від вмісту марганцю x за літературними даними [113-116].

Данні отримані на основі аналізу оптичних характеристик зразків підтверджуються результатами дослідження складу плівок методом EDAX (рис.4.6). На отриманих спектрах наряду з піками які належать кадмію та телуру спостерігаються піки від марганцю. При цьому концентрація марганцю складає 4-6%.

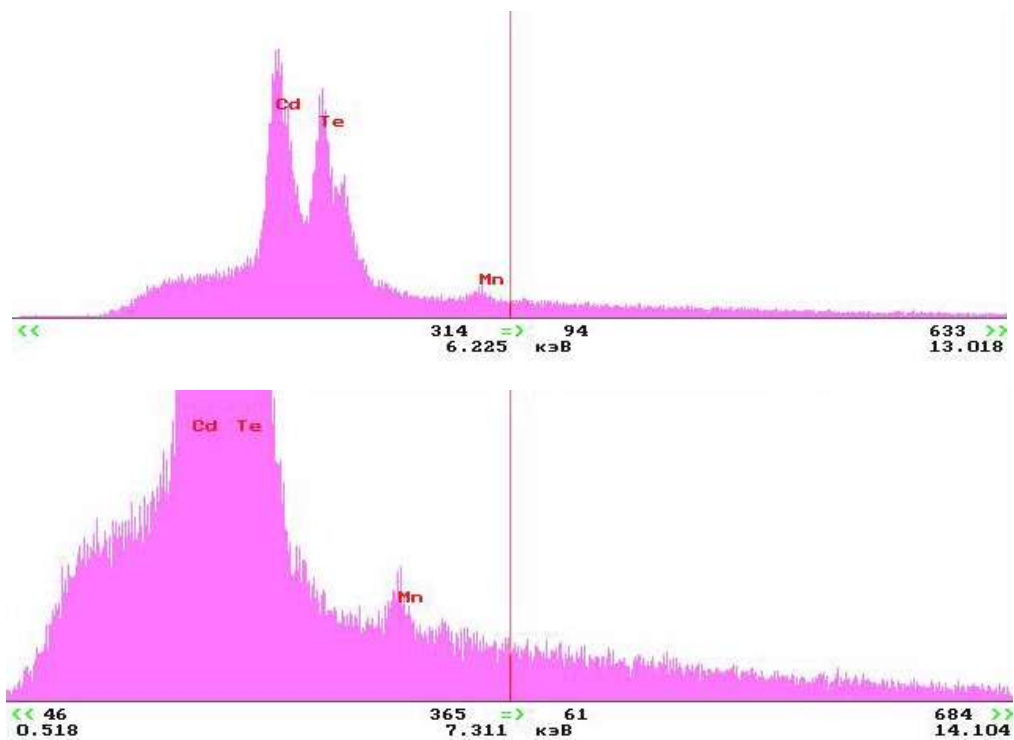


Рисунок 4.6 – Результати визначення складу плівки отриманої при $T_s=423$ К та $T_e=1073$ К

Наведені на рис. 4.5 залежності дозволяють визначити вміст марганцю в шарах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ перспективних для використання як детекторний матеріал. Нагадаємо, що при роботі детектора при кімнатній температурі потрібен матеріал з $E_g \sim 1,6$ еВ, а при більших температурах $E_g \sim (1,7-2,2)$ еВ. Ці значення ширини ЗЗ відповідають матеріалу з $x=0,05-0,06$ та $x=0,18-0,55$. Таким чином, плівки отримані при високих температурах випарника $T_e=1073$ К з вмістом марганцю $x=0,03-0,08$ (таблиця 4.2) можуть бути використані як детекторний матеріал приладів, що працюють при кімнатній температурі.

За результатами досліджень нами були побудовані залежності $x-T_e$ та E_g-T_e , (рис. 4.7) які дозволяють у першому наближенні визначити температуру випарника, при низьких температурах підкладки коли ревіпаровуванням матеріалу можна знехтувати, необхідну для отримання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з потрібною для виготовлення детекторів шириною ЗЗ та вмістом марганцю. В аналітичному вигляді ці залежності можуть бути записані таким чином.

$$E_g = 0,701 + 8,16 \cdot 10^{-4} T_e, \quad (4.8)$$

$$x = 6,09 \cdot 10^{-4} T_e - 0,561. \quad (4.9)$$

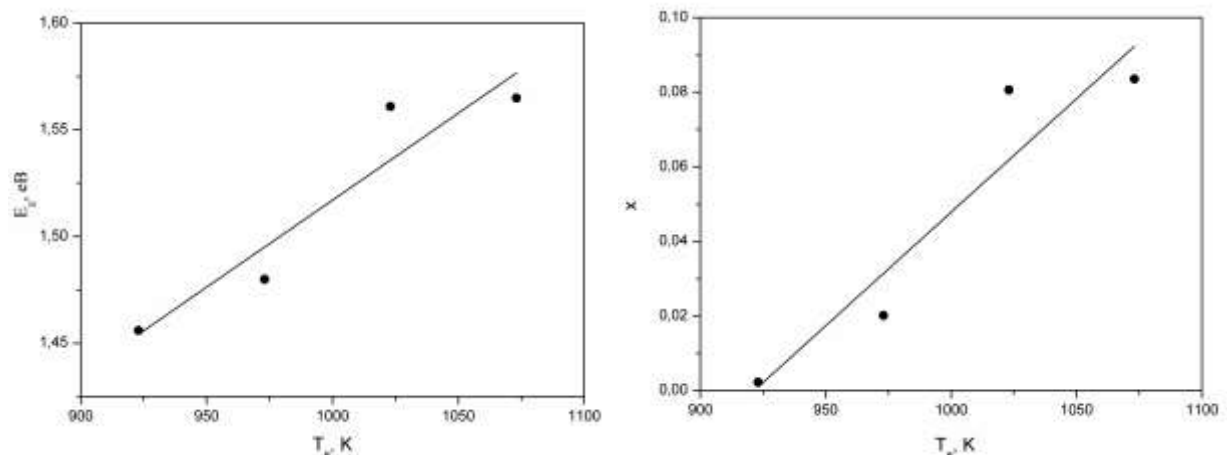


Рисунок 4.7 – Залежність ширини ЗЗ E_g та вмісту марганцю x потрібної сполуки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ у плівках від температури випаровування матеріалу T_e

Висновки до розділу 4

1. Розраховані тиски компонентів сполуки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та визначені температури випаровування необхідні для отримання плівок з малим (декілька відсотків) та великим вмістом марганцю.
2. Методом КЗО при низькій температурі підкладки ($T_s=423\text{ K}$), коли процесами ревіпаровування речовини можна знехтувати та різних температурах випарника ($T_e=923-1073\text{ K}$), з шихти зі складом $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ отримані тонкі плівки цієї сполуки.
3. Досліджені спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ отриманих плівок та визначена ширина ЗЗ матеріалу.
4. З використанням літературних даних про залежність ширини ЗЗ зони сполуки $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ від вмісту марганцю визначена концентрація цього елемента у зразках.
5. Встановлено що вміст марганцю у плівках становить $x=0,03-0,08$, збільшуючись зі збільшенням температури випаровування шихти. Ці данні підтверджені результатами дослідження складу плівок методом EDAX.
6. Отримані аналітичні залежності які дозволяють у першому наближенні прогнозувати склад плівок за відомою температурою випаровування матеріалу.

ВИСНОВКИ

1. Розглянуті принципи роботи та конструкції основних видів твердотільних детекторів жорсткого випромінювання та виявлені їх переваги перед іншими детекторами. Проаналізовано основні фізичні процеси, що відбуваються при детектуванні жорсткого випромінювання. Виявлено вплив основних властивостей напівпровідникових матеріалів таких як густина, питомий опір, ширина Σ та ін. на ефективність детектування рентгенівського та гамма випромінювання. Проведено вибір матеріалів з оптимальними для детектування жорсткого випромінювання параметрами.

2. Розглянуто переваги та недоліки детекторів на основі найважливіших матеріалів, що використовуються при створенні відповідних приладів. Розглянуто особливості конструкції та визначені параметри отримання напівпровідникових шарів на основі плівок CdTe $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$.

3. Виявлено вплив основних видів структурних дефектів на оптичні та електрофізичні властивості плівок сполук A_2B_6 . Сформульовано основні вимоги до структури плівок халькогенідних сполук придатних для приладового використання. Проведено аналіз та співставлення найбільш застосовних методів отримання плівок сполук A_2B_6 . Показано що метод конденсації у КЗО дозволяє отримувати високоякісні стехіометричні плівки двокомпонентних сполук при добре контрольованому фізико-технологічному процесі

4. Вивчені особливості структуроутворення полікристалічних шарів халькогенідів цинку і кадмію, нанесених у КЗО на неорієнтовані підкладки. Встановлено, що плівки ZnTe , отримані в широкому інтервалі температур підкладки, високотемпературні конденсати CdTe ($T_s > (473-523) \text{ K}$) і низькотемпературні – ZnS ($T_s < 573 \text{ K}$) мають однофазну кубічну структуру. У низькотемпературних конденсатах CdTe високотемпературних ZnS (ZnSe) спостерігається присутність слідів (на рівні декількох відсотків) метастабільної гексагональної фази. Плівки CdSe в основному мають гексагональну структуру, проте в конденсатах отриманих при $T_s < 473 \text{ K}$

спостерігаються сліди кубічної фази. Показано, що метастабільна фаза в основному зосереджена в мелкодисперсній області плівок, що формується поблизу неорієнтованої підкладки.

5. При вивченні халькогенідних сполук із структурою сфалерита встановлено, що найменший розмір ОКР L мають плівки ZnS, а найбільший CdTe. Показано, що на $L(T_s)$ - залежностях матеріалів з кубічною структурою спостерігається екстремум при температурах підкладки $T_s = (600-700)$ К якому відповідає найбільший розмір ОКР. Встановлено також, що вище за деяку критичну температуру рівень мікродеформацій в досліджених конденсатах монотонно зменшується при збільшенні T_s . Розрахована концентрація ДП в плівках халькогенідів і встановлений вплив на неї температури конденсації шарів.

6. В результаті проведених досліджень визначені фізико-технологічні умови конденсації однофазних, високотекстурованих, структурнодосконалих плівок сполук A_2B_6 з низькою концентрацією внутрішніх дефектів та малим відхиленням від стехіометрії.

7. Проведене моделювання термодинамічних процесів, що супроводжують випаровування, перенесення та конденсацію тонких плівок CdTe у КЗО. Побудована модель, яка передбачає перенесення в'язких газів у перехідному режимі від випарника до підкладки.

8. Методом КЗО при низькій температурі підкладки ($T_s=423$ К) та різних температурах випарника ($T_e=923-1073$ К), з шихти зі складом $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ отримані тонкі плівки цієї сполуки. Досліджені спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ отриманих плівок та визначена ширина λ_3 матеріалу. З використанням літературних даних про залежність ширини λ_3 зони сполуки $Cd_{1-x}Mn_xTe$ від вмісту марганцю визначена концентрація цього елемента у зразках. Встановлено що вміст марганцю у плівках становить $x=0,03-0,08$, збільшуючись зі збільшенням температури випаровування шихти. Отримані аналітичні залежності які дозволяють у першому наближенні прогнозувати склад плівок за відомою температурою випаровування матеріалу.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості/ Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук.- К.: Іван Федоров, 2000. -198 с.
2. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – С. 129 - 155.
3. A. Owens, A. Peacock. Compound semiconductor radiation detectors // Nucl. Instrum. Methods – 2004. – V. 531. - P.18-37.
4. A. Owens, T. Buslaps, V. Gostilo at all. Hard X- and g-ray measurements with a large volume coplanar grid CdZnTe detector//Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. – 2006.-V.A 563.- P. 242–248.
5. M. Bavdaz, A. Peacock, A. Owens. Future space applications of compound semiconductor X-ray detectors//Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 2001.- V.458.- P. 123-131.
6. Eisen Y. CdTe and CdZnTe materials for room temperature X-ray and gamma ray detectors/ Y. Eisen, A. Shor// J. Cryst. Growth.–1998.- V. 184 – P. 1302-1312.
7. CdTe and CdZnTe crystals for room temperature gamma-ray detectors / J. Franc, P. Haschl, E. Belas [et all] // Nucl. Instrum. Methods. – 1999. - № A 434 – P. 146-151.
8. Комарь В.К., Герасименко А.С., Наливайко Д.П. Кристаллы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ для полупроводниковых детекторов рентгеновского и гамма излучения // Функциональные материалы для науки и техники.- Харьков: Институт монокристаллов.- 2001.-С.167-187.
9. Ю.А. Грибанов, В.С. Рингис, В.Г. Скоромный. Перспективы использования полупроводниковых материалов из CdTe (CdZnTe) при реконструкции АЭС Украины // ВАНТ. – 2004. - №4. – С.203-207.

10. А.В. Рыбка, И.М. Прохорец, И.Н. Шляхов. Дозиметрические характеристики детекторов рентгеновского и гамма-излучения на основе CdTe(CdZnTe) // ВАНТ.– 2004. - №4. – С.208-211.
11. В.Е. Кутний, А.В. Рыбка, И.М. Прохорец. Исследование радиационной стойкости детекторов ионизирующих излучений на основе CdTe и CdZnTe // ВАНТ.– 2004. - №4. – С.212-214.
12. Е.В. Кутний, Д.В. Кутний, А.В. Рыбка. Газостатическая обработка структур Au-CdZnTe-Au для детекторов рентгеновского и гамма-излучения // ВАНТ.– 2008. - №1. – С.123-128.
13. В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур. Спектроскопия гамма- и альфа-излучений полупроводниковыми детекторами на основе CdTe (CdZnTe) // Ядерна фізика та енергетика – 2007. - № 4(22). – С.109-113.
14. CdMnTe in X-ray and gamma-ray detection: potential applications: materials of SPIE conference on hard X-ray, gamma-ray and Neutron detector physics X (SPIE, Bellingham, WA, 2008 – October, 2008)/ Y. Cui, A. E. Bolotnikov, A. Hossain, et al. - SPIE, Bellingham, WA, 2008. – Bellingham – 2008. - P. 70790N-1.
15. К.Н. Kim, S.H. Cho, J.H. Suh, et al. Gamma-ray response of semi-insulating CdMnTe crystals // IEEE Nucl. Sci. – 2009. – V. 56 №3. –P.858-862.
16. (Cd,Mn)Te Detectors for Characterization of X-ray Emissions Generated During Laser-Driven Fusion Experiments: IEEE Trans. On Nuclear Science (submitted) / A. S. Cross, J. P. Knauer, A. Mycielski, et al.
17. Rohatgi, C. J. Summers, A. Erbil, R.Sudharsanan, S. Ringel. High efficiency cadium and zinc telluride-based thin film solar cells//Final Subcontract Report, School of Electrical Engineering Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 1990.
18. А.М.Д. Ede, E.J. Morton, P.De Antonis. Thin-film CdTe for imaging detector applications // Nucl. Instrum. Methods A. – 2001. - № 458. – P.7-11.

19. J. Kang. Thin film CdTe as high energy x-ray detector material for medical applications// The Doctor of Philosophy in Physics. The University of Toledo, 2008.
20. N. Lovergine, A. Cola, P. Prete, L. Tapfer, M. Bayhan, A.M. Mancini. On hydrogen transport VPE-grown CdTe epilayers for fabrication of 1-100 keV X-ray detectors//Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.- 2001.-V.458.- P. 1-6.
21. Б.Н. Заверюхин, Ш.А. Миргасатов, Н.Н. Заверюхина, В.В.Володарский, Е.Б. Заверюхина. Пленочные детекторы ядерных излучений из теллурида кадмия// Письма в ЖТФ.- 2003.- Т.29, В.22.- С.80-86.
22. Абрамов А.И., Казанский Ю.А., Матусевич Е.С. Физические основы работы детекторов ядерных излучений // Основы экспериментальных методов ядерной физики. – М.: Атомиздат, 1977. – С. 110-246.
23. Kamae T. Developments in semiconductor detector technology and new applications – symposium summary // Nucl. Instr. and Meth. A .- 1999.-V. 436.- P.297-330.
24. Гринев Б.В. Сцинтиляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Семиноженко В.П. – Київ: Наукова думка, 2007. – 446 с.
25. В.П. Махний, Я.Н. Барасюк. Интегральный детектор ионизирующих излучений на основе гетероперехода сульфид – теллурид кадмия // Письма в ЖТФ – 1997. – Т. 23 №14. – С.17-20.
26. N.G. Starzhinskij, B.V. Grinyov, P.A. Gashin. Integrated detectors of ionizing radiation based on ZnSe(Te)/p-ZnTe-n-CdSe structures // Functional Materials – 2008. – V. 15 №1. – P.115-118.
27. A. A. Focsha, P. A. Gashin, V. D. Ryzhikov, N. G. Starzhinskiy, L. P. Gal'chinetskii and V. I. Silin. Properties of semiconductor scintillators and combined detectors of ionizing radiation based on ZnSe(Te,O)/p-ZnTe–n-CdSe structures//Optical Materials.-2002.- V.19, № 1.- P. 213-217.
28. A. I. Focsha, P. A. Gashina, V. D. Ryzhikovb and N. G. Starzhinskiy. Preparation and properties of an integrated system ‘photosensitive heterostructure–

semiconductor scintillator' on the basis of compounds AIIIVI // International Journal of Inorganic Materials.- 2001.- V. 3, №8. - P. 1223-1225.

29. A.A. Focsha, P.A. Gashin, V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy et al. Properties of semiconductor scintillators and combined detectors of ionizing radiation based on ZnSe(Te,O)/p-ZnTe-n-CdSe structures //Optical Materials.- 2002.- V 19(1) 213-217

30. Шарма Б.Л. Полупроводниковые гетеропереходы / Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. – Москва: Советское радио, 1979. - 232 с.

31. Симашкевич А.В. Гетеропереходы на основе полупроводниковых соединений A_2B_6 / А.В. Симашкевич – Кишинев: Штиинца, 1980. – 156 с.

32. А.С. Абызов, В.М. Ажажа, Л.Н. Давыдов. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения // Технология и конструирование в электронной аппаратуре – 2004. – №3. – С.3-6.

33. Д.В. Кутний, И.М. Прохорец, А.В. Рыбка. Методика измерения электромагнитного излучения полупроводниковыми детекторами // ВАНТ. – 2006. - №1. – С.163-170.

34. Zanio K. Cadmium telluride/ K. Zanio //Semiconductors and Semimetals. – 1978.- №13. - P. 1-236.

35. Verger L., Baffet N., Rosaz M., Rustique J. Characterization of CdZnTe and CdTe:Cl materials and their relationship to X- and γ -ray detector performance // Nucl. Instr. and Meth. A.-1996.-V. 380.- P.121-126.

36. A combined EPR and modulated photocurrent study of native defects in Bridgman grown vanadium doped cadmium telluride the case of the tellurium antisite/ D. Verstraeten, C. Longeaud, A.B. Mahmoud, H.J. Bardeleben [et all] // Semicond. Sci. Technol. - 2003. -V.18. - P.919-926.

37. The effect of impurity and intrinsic defects on the energy structure and dynamic of electronic processes in semiinsulating CdTe:V and $Cd_{1-x}Hg_xTe:V$ crystals/ Yu.P. Gnatenko, P.M. Bukivskij, Yu.P. Piryatinski, I.O. Faryna [et all] // Functional Materials.- 2008.-V.15, №1.- P. 23-29.

38. Raiskin E., Butler J.F. CdTe low level gamma detectors based on a new crystal growth method // IEEE Trans. on Nucl. Sci. – 1988. – V.35, №1.- P.81-84.
39. A.Brambilla, S. Renet, M.Jolliot. Fast polycrystalline CdTe detectors for bunch-by-bunch luminosity monitoring in the LHC // Nucl. Instrum. Methods A. – 2008. - № 591. – P.109-112.
40. E. Gschwendtner, M. Placidi, A. Schmickler. Polycrystalline CdTe detectors: a luminosity monitor for the LHC // Nucl. Phys. B. – 2003. - № 125. – P.363-367.
41. Doty F.P., Butler J.F., Schetzina J.F., Bowers K.A. Properties of CdZnTe crystals grown by a high pressure Bridgman method // J. of Vac. Sci. Technol. B.- 1992.-V.10, № 4.- P.1418-1422.
42. Y. Eisen and A. Shor. CdTe and CdZnTe materials for room-temperature X-ray and gamma-ray detectors// J. Cryst. Growth.- 1998.- V.184/185.- P. 1302–1312.
43. Л.А. Косяченко, І.М. Паренко, В.М.Склярчук та ін. Cd_{1-x}Mn_xTe як матеріал для детекторів X та випромінювання// Sensor Electronics and Microsystem Technologies. 2010. - Т.1, №7.- С. 74-80.
44. S.B. Trivedi, C.C. Wang, S.Kutcher, et al. Crystall growth technology of binary and ternary II-VI semiconductors for photonic applications // J. Cryst. Growth. – 2008. –V. 310. –P.1099-1106.
45. A. Mycielski, L. Kowalczyk, R.R. Galazka, et al. Applications of II–VI semimagnetic semiconductors // J. Alloy. Comp. – 2006. – V.423. – P.163-168.
46. G. Couturier, D. Kaiser, S. von Molnar. Oscillatory photoconductivity and photomagneto-resistance in the diluted magnetic semiconductor Cd_{1-x}Mn_xTe // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39 №3. – P.1633-1638.
47. J.A. Gaj, W. Grieshaber, C. Bodin-Deshayes, et al. Magneto-optical study of interface mixing in the CdTe-(Cd, Mn)Te system // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50 №8. – P.5512-5527.
48. W. Grieshaber, A. Haury, J. Cibert, et al. Magneto-optic study of the interface in semimagnetic semiconductor heterostructures: Intrinsic effect and

interface profile in CdTe- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53, №8. – P.4891-4904.

49. S.A. Touat, F. Litimein, A. Tadjer, et al. The spin effect of zinc-blende $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ and $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ diluted magnetic semiconductors: FP-LAPW study // Physica B – 2010. – V. 205. – P.625-631.

50. H.V. Gomonay, I.G. Korniienko. Magnetostriction-driven multiferroicity of MnTe and MnTe/ZnTe epitaxial films // Condens. Matter – 2008. – V.13. – P.1-10.

51. Niraula, M. Yasuda, K. Watanabe, A. Kai, Y. Ichihashi, H. Yamada, W. Oka, H. Yoneyama, T. Nakashima, H. Nakanishi, T. Matsumoto, K. Katoh, D. Agata, Y. MOVPE Growth of CdTe on Si Substrates for Gamma Ray Detector Fabrication//Nuclear Science.- 2009.- V.56, №3.- P.836 – 840.

52. M. Niraula, K. Yasuda, K. Uchida, Y. Nakanishi, T. Mabuchi, Y. Agata. MOVPE growth of thick CdTe heteroepitaxial layers for X-ray imaging detectors//Phys. Stat. Sol. (c). – 2004.- V.1, №4.- P. 1075–1078.

53. M. Niraula, K. Yasuda, K. Takagi, H. Kusama, M. Tominaga, Y. Yamamoto, Y. Agata and K. Suzuki. Development of nuclear radiation detectors based on epitaxially grown thick CdTe layers on n+-GaAs substrates// J. Electr. Materials.-2010.- V.34, №6. – P.815-819.

54. http://personal.ph.surrey.ac.uk/~phs2ps/grenoble_review_jul05.pdf

55. T. W. Kim, H. L. Park and J. Y. Lee. Structural and optical properties of a strained CdTe/GaAs heterostructure grown by temperature-gradient vapor transport deposition at low temperature //Thin Solid Films.- 2010.- V.259, № 2.- P. 253-258.

56. H. S. Lee, K. H. Lee, J. S. Kim, H. L. Park and T. W. Kim. Rapid thermal annealing effects on the optical properties in strained CdTe (100)/GaAs (100) heterostructures//J. Mat. Science. – 2010.-V. 39, №23.- P. 7115-7117.

57. http://spie.org/x648.html?product_id=479938

58. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / Горелик С.С., Дашевский М.Я. – Москва: Металлургия, 1988.- 574 с.

59. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. - Москва: Наука, 1987. - 200 с.
60. Grill R. Point defects and diffusion in cadmium telluride/ R. Grill, A. Zappettini// Progr. in Cryst. Growth and Character. Mater.- 2004.-V.48 - P. 209-244.
61. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент / А. Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
62. Matare H.F. Enhanced carrier collection at grain-boundary barriers in solar cells from large grain polycrystalline material// Solid State Electronic - 1978.- V.22.- P.651-658.
63. Matare H.F. Carrier Transport at Grain Boundaries in Semiconductors // J. Appl. Phys. – 1984. – V. 56, № 10. – P. 2605-2631.
64. Дошанов К.М. Теория переноса заряда в поликристаллических полупроводниках с глубокими примесными центрами// ФТП. - 1998.- Т. 32, №6. - С. 690-696.
65. Petritz R.L. Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films//Phys.Rev. 1956.- V.104.- P. 1508–1516.
66. Seto, J. Y. W. The Electrical properties of polycrystalline silicon films//J. Appl. Phys.-1975.- V. 46, № 12.- P. 5247-5254.
67. Физика соединений A_2B_6 / [Под ред. Георгобиани А.Н.]. – Москва: Наука, 1986. – 320 с.
68. Panchekha P.A. Structure and technology problems of A_2B_6 semiconductor film/ P.A. Panchekha // Functional Materials. - 2000.-V.7, №2. - P. 1-5.
69. Панчева П.А. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия, конденсированных из ионно-молекулярного потока/ П.А. Панчева, О.Г. Алавердова, В.И. Гнидаш// УФЖ. - 2000.-Т.45, №1.- С. 75-80.
70. Lopez-Otero A. Hot wall epitaxy. Invited Review / A. Lopez-Otero // Thin Solid Films. – 1978. – V.49. – P. 3-57.

71. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П. Калинин, В.Б. Алесковский. - Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1978. -311 с.

72. Venkata Subbaiah Y.P., Prathap P., Ramakrishna Reddy K.T. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation // Appl.Surf. Sci. - 2006. – V.253.- P. 2409 - 2415.

73. P Prathap, YPV Subbaiah, KT Ramakrishna Reddy and RW Miles. Influence of growth rate on microstructure and optoelectronic behaviour of ZnS films J.Phys.D:Appl.Phys. – 2007.- V.40.- P.5275–5282.

74. Venkata Subbaiah Y.P., Prathap P., Ramakrishna Reddy K.T. Thickness effect on the microstructure, morphology and optoelectronic properties of ZnS films // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. - V. 20. – P. 035205 - 035215.

75. Prathap P., Revathi N., Subbaiah P.V., Ramakrishna K.T. Reddy Preparation and characterization of transparent conducting ZnS:Al films // Solid State Sciences. 2009. - V. 11. - P. 224-232.

76. M.E. Hernandez-Torres, R, Silva-Gonzalez, G.Casarrubias-Segura, J.M.Gracia-Jimenez/ SEM, EDS, PL and absorbance study of CdTe thin films grown by CSS method //Solar Energy Mat.& Sol Cells. 2006.- V.90.- P.2241-2247.

77. G.G.Rusu. Structural, electronic transport and optical properties of Zn-doped CdTe thin films// J.Optoel Advanc Mat.- 2006.-V.8, №3.- P.931-935.

78. Properties of Te-rich cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique/N. Abbas Shah; A. Ali, Z. Ali [et all]// J. Cryst. Growth.- 2005.- V. 284, № 3-4.- P. 477-485.

79. Texture-tuned growth of CdTe thin films by closed-space sublimation technique/ F. Shang, J. Ji-kang, R. Wu [et all]// Powder Diffr.-2008. -V. 23, № 1. - P. 31-34.

80. Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells/ J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein [et all]// Thin Solid Films.- 2007.- V. 515, № 15.- P.5814-5818.

81. U. Alver, E.Bacaksiz, E.Yanmaz. Structural, magnetic and optical

properties of Co-diffused CdTe thin films// J.All.Comp. -2008. - V.456.- P.6-9.

82. Y.P. Vencata Subbaiah, P. Pratap, M. Device, Close-spaced evaporated ZnSe films: Preparation and characterization // Phys. B.-2005. –V. 365.- P. 240-246.

83. G.I. Rusu, M. Diciu, C. Pirghie, E.M. Popa, Structural characterization and optical properties of ZnSe thin films // Appl. Surf. Sci. – 2007. - V. 253.- P. 9500-9505.

84. G.I. Rusu, M. E. Popa, G.G. Rusu, On the electronic properties of polycrystalline ZnSe films // Appl. Surf. Sci. – 2003.- V.218. – P. 222-230.

85. S.Armstrong, P.K.Datta, R.W.Miles Properties of zinc sulfur selenide deposited using a close-spaced sublimation method// Thin Solid Films.- 2002.- V.403-404.- P.126-129.

86. On the electronic transport and optical properties of ZnTe thin films / G.I. Rusu, P. Prepelita, N. Apetroaei [et al.] // J. Opt. Electr. Adv. Mat. – 2005. – V. 7, №. 2. – P. 829–835.

87. On the structural and optical characteristics of zinc telluride thin films / G. I. Rusu, P. Prepelita, R.S. Rusu [et al.] // J. Opt. Electr. Adv. Mat. – 2006. – V. 8, №. 3. – P. 922–926.

88. Rusu G. G. Structural, electronic transport and optical properties of Zn-doped CdTe thin films / G. G. Rusu // J. Opt. Electr. Adv. Mat. – 2006. – V. 8, №. 3. – P. 931–935.

89. Baban C., Rusu G.I., Prepelita P. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films// J. Optoel. Adv. Mater. - 2005. - V.7, №2. - P. 817-821.

90. Baban C., Caraman M., Rusu G.I. Electronic transport and photoconductivity of polycrystalline CdSe thin films// J. Optoel. Adv. Mater. - 2006. - V.8, №3. - P. 917-921.

91. Velumani S, Mathew X, Sebastian P.J. Thickness dependent properties of hot wall deposited CdSe films// J.Mat.Scienc Letters.- 2003. - V.22. - P. 25-28.

92. S.Seto, S. Yamada, K.Suzuki Structural and optical characterizations of

CdTe on CdS grown by hot-wall vacuum evaporation.// Solar Energy Mat.& Sol Cells. 2001.- V.67.- P.167-171.

93. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x \sim 0,04$) films by hot-wall method and its evaluation / J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi [et al.] // J.Cryst. Growth. – 2004. – V.269. – P.419-424.

94. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). – (USA:International Centre for diffraction data: 1988).

95. Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films / Y.Yan, M.M.Al-Jassim, K.M.Jones [et al.] // Appl.Phys.Letter. – 2000. – V.77, №10. – P.1461 – 1463.

96. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва: Наука, 1976.– 326 с.

97. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.

98. Bowen D.K. X-Ray Metrology in Semiconductor Manufacturing / D.K. Bowen, K. Brian Tanner. – London: Taylor & Francis Group, 2006. – 270 p.

99. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Палатник Л.С. – К.: Вища школа, 1983. – 264 с.

100. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. – Москва: Наука, 1972. – 319 с.

101. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий/ А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46, №10.– С. 903 – 906.

102. S. Kasap, P. Capper, The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials (Berlin: Springer: 2007).

103. R.N. Bhargava, Properties of wide-bandgap II-VI Semiconductor (London: INSPEC: 1997).
104. S. Adachi, P. Capper, Properties of group - IV, III-V and II-VI semiconductors (New York: John Wiley & Sons: 2005).
105. Mahalingam T. Microstructural characterization of electrosynthesized ZnTe thin films / T. Mahalingam, V. S. John, G. Ravi // Cryst. Res. Technol. – 2002. – V. 37, № 4. – P. 329–339.
106. Amutha R. Influence of substrate temperature on microcrystalline structure and optical properties of ZnTe thin films / R. Amutha, A. Subbarayan, R. Sathyamoorthy // Cryst. Res. Technol. – 2006. – V. 41, № 12. – P. 1174–1179.
107. Бойко Б.Т. О применимости газодинамического описания массопереноса при конденсации в квазизамкнутом объеме/ Б.Т. Бойко , С.В. Марунько , П.А. Панчева , В.А. Полоцкий// Изв. ВУЗов. Физика.- 1984.- №1.- С.108-110.
108. Griesche J. Thermodynamic Model of the Gas Transport in a HWE System/ J. Griesche, D. Schikora// Phys. Stat. Sol. – 1988.- V.105.- P. 189-195.
109. Pyziak L. Monte-Carlo simulation of CdTe laers growth on CdTe (111) and Si (111) substrates/ L. Pyziak, I. Stefaniuk, I. Virt, M. Kuzma // Appl. Surf. Sci.- 2004.- V. 226.- P. 114-119.
110. Ferreira S. O., Volmer-Weber growth of CdTe on silicon: a one-dimension Monte-Carlo model /S. O. Ferreira, S. C. Ferreira // Braz. J. of Phys. – 2006.- V. 36, № 2A. – P. 294-297.
111. Volkman T. Kinetic model of II-VI(001) semiconductor surfaces: Growth rates in atomic layer epitaxy/ T. Volkman , M. Ahr, M. Biehl //Phys. Rev. B.- 2004.- V.69, №16.- P. 165303-165312.
112. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Панков Ж.; пер. с англ. Ж.И. Алферова, В.С.Вавилова. – Москва: Мир, 1973. – 456 с.
113. A.P. Caricato, E. D’Anna, M. Fernandez, et al. Pulsed laser deposition of Cd_{1-x}Mn_xTe thin films // Thin Solid Films – 2003. – V. 433. – P.45-49.

114. P. Banerjee, B. Ghosh. Optical and electronic properties of nano- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ alloy // J Phys. Chem. Solids – 2008. – V. 69. – P.2670-2673.

115. I. Caraman, G.I. Rusu, L. Leontie. Fundamental absorption edge in thin films of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ solid solutions // J Optoelectron. Advan. M. – 2006. – V.8 №3. – P.927-930.

116. K.H. Kim, A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda, et al. Energy-gap dependence on the Mn mole fraction and temperature in CdMnTe crystal // J Appl. Phys. – 2009. – V.106. –P. 023706-1-3.