

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Знаменщиков Ярослав Володимирович

УДК 539.216.2:539.219.1:621.382 (043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок CdZnTe
та приладові структури на їх основі

01.04.01 – Фізика приладів, елементів і систем
Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Я. В. Знаменщиков

Науковий керівник: Косяк Володимир Володимирович, к.ф.-м.н.

Суми – 2019

АНОТАЦІЯ

Знаменщиков Я. В. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок CdZnTe та приладові структури на їх основі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.01 «Фізика приладів, елементів і систем». – Сумський державний університет, Суми, 2019.

Дисертаційна робота присвячена комплексному дослідженню структурних, електрофізичних та оптичних властивостей полікристалічних плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (CZT) для використання в детекторах радіаційного випромінювання; встановленню впливу елементного складу на фізичні властивості плівок; визначенню параметрів основних пасткових центрів, що впливають на проходження струму в матеріалі.

Для досягнення поставленої мети проведено розрахунок і вибір оптимальних режимів одержання плівок CZT. Методом вакуумного термічного випаровування в квазізамкненому об'ємі були одержані функціональні шари детекторів радіаційного випромінювання на основі товстих полікристалічних плівок CZT з різним вмістом металів. Проведено дослідження морфологічних, структурних, субструктурних властивостей плівок CZT в залежності від вмісту металів. Показано, що у всьому діапазоні значень стехіометричного коефіцієнту x плівки $Cd_{1-x}Zn_xTe$ були однофазними, при цьому кристалічна структура відповідала типу сфалерит.

Показано, що плівки CZT, одержані шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe, мали в середньому в 1,4 рази меншу напівширину дифракційного піку (111) порівняно з плівками, вирощеними шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників, що свідчить про вищу кристалічну якість плівок, одержаних першим способом.

Установлено, що при збільшенні значення x розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) у напрямку, перпендикулярному кристалографічній площині (111) у плівках CZT, змінюється нелінійно, спочатку зменшується від 65 нм до 41 нм, а потім зростає до 54 нм. Найнижчого значення розмір ОКР досягає при $x \sim 0,5$, що зумовлено максимальним рівнем деформації кристалічної ґратки. Рівень мікродеформацій при цьому спочатку зростає від $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $4,4 \cdot 10^{-3}$, а потім зменшується до $3,2 \cdot 10^{-3}$.

У результаті дослідження методом низькотемпературної фотолюмінісценції встановлено, що плівки CZT мають високу хімічну чистоту. В плівках виявлено тільки традиційні залишкові домішки – Na, Li, P та Ag. За енергетичним положенням екситонних ліній встановлено залежність ширини забороненої зони від вмісту цинку для плівок CZT.

За результатами раманівських досліджень вперше для полікристалічних плівок CZT встановлено залежність частот мод фононних коливань від елементного складу. Виявлено вплив мікронапружень кристалічної ґратки, що виникають в полікристалічних плівках твердих розчинів, на значення частот мод фононних коливань кристалічної ґратки, в порівнянні з монокристалами CZT. У результаті вивчення розподілу компонент методом мікро-раман встановлено, що на поверхні плівок CZT відсутні включення вторинних фаз, таких як Te, CdTe чи ZnTe.

Аналіз спектрів рентгенівського випромінювання індукованого протонами (РВІП) підтвердив результати рентгеноструктурних та раманівських досліджень щодо високої хімічної чистоти матеріалу плівок. При цьому встановлено високий рівень кореляції між значеннями атомних концентрацій компонент, одержаних методами РВІП, рентгенівської дифрактометрії та енергодисперсної рентгенівської спектроскопії.

У результаті аналізу карт розподілу компонент, одержані методом мікро-РВІП, встановлено, що компоненти твердого розчину розподілені рівномірно за площею, з точністю методу не було виявлено включень Te, Cd,

Zn. Зокрема, встановлено, що в плівках відсутні мікро-преципітати вторинних фаз.

Визначено, що значення питомого опору плівок CZT зростає від $2,0 \times 10^8$ до $6,5 \times 10^9$ Ом·см при зміні стехіометричного коефіцієнту x від $x=0,09$ до $x=0,46$.

Установлено, що плівки CZT є фоточутливими до світлового випромінювання видимого діапазону, при цьому фоточутливість зразків збільшувалась зі збільшенням в них вмісту цинку.

Показано, що виготовлені прототипи детекторів є чутливими до радіаційного випромінювання. Найвищу чутливість показав детектор на основі плівки CZT з $x = 0,09$, сила струму детектора під час дії радіаційного випромінювання з енергією 59,32 кеВ складала $2,83 \times 10^{-6}$ А, в той час як за відсутності випромінювання – $2,48 \times 10^{-6}$ А.

Показано, що збуджувальне світлове випромінювання видимого діапазону може бути використане для оцінки детекторних властивостей полікристалічних плівок CZT для подальшого їх використання в якості детекторів радіації.

Проведено аналіз часових діаграм фотовідклику, одержаних при опроміненні зразків пульсуючим випромінюванням білого світлодіоду, розраховано рухливість дірок μ_h , встановлено, що вона зменшувалася зі збільшенням вмісту цинку в плівках від $\mu_h=0,0231$ см²/В·с ($x=0,09$) до $\mu_h=0,0061$ см²/В·с ($x=0,46$).

Запропоновано модель, що описує процеси спаду фотоструму, яка базується на існуванні в матеріалі двох видів рекомбінаційних центрів з різними параметрами. Визначені основні характеристики локалізованих центрів, які обумовлюють рекомбінацію нерівноважних дірок, а саме енергія залягання пастки E_r та переріз захоплення носія заряду S_p . Установлено, що у зразку з низьким вмістом цинку ($x=0,09$) час життя нерівноважних носіїв заряду визначається наявністю глибоких центрів з наступними параметрами: $E_{r1}=0,45$ еВ, $S_{p1}=1,30 \times 10^{-18}$ см², $E_{r2}=0,18$ еВ, $S_{p2}=5,48 \times 10^{-19}$ см². У зразку з

вищим вмістом цинку ($x=0,46$) рекомбінаційні процеси визначаються глибокими центрами з параметрами: $E_{r1}=0,44$ eВ, $S_{p1}=5,43 \times 10^{-18}$ см², $E_{r2}=0,27$ eВ, $S_{p2}=2,08 \times 10^{-18}$ см².

Установлені взаємозв'язки між елементним складом плівок CZT та їх структурними, субструктурними, оптичними, електричними властивостями будуть використані для подальшого створення детекторів радіаційного випромінювання та інших приладів оптоелектроніки на основі товстих полікристалічних плівок CZT.

Ключові слова

Детектори радіаційного випромінювання, напівпровідники, плівки, Cd_{1-x}Zn_xTe, структура, оптичні властивості, електрофізичні властивості, елементний склад.

Список публікацій здобувача за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Photoluminescence of CdZnTe thick films obtained by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, **Y. Znamenshchykov**, A. Čerškus et al. // *Journal of Luminescence*. – 2016. – Vol. 171. – P. 176–182.

2. Structural and microstructural properties of Cd_{1-x}Zn_xTe films deposited by close spaced vacuum sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // *Functional Materials*. – 2016. – Vol. 23, No. 1. – P. 32 – 39.

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

4. The surface morphology, structural properties and chemical composition of Cd_{1-x}Zn_xTe polycrystalline thick films deposited by close spaced vacuum sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk et al. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2017. – Vol. 63. – P. 64–71.

5. Raman characterisation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick polycrystalline films obtained by the close-spaced sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // *Acta Physica Polonica A*. – 2017. – Vol. 132, No. 4. – P. 1430–1435.

6. Electrical, structural and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick polycrystalline films / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, O.K. Kononov et al. // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 270–278.

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Знаменщиков Я. В. Одержання плівок CdZnTe зі змінною концентрацією цинку / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2014) (Суми, 21–26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 135.

8. Знаменщиков Я. В. Склад плівок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ одержаних методом співвипаровування компонентів / **Я. Знаменщиков**, В. Косяк, А. Опанасюк // Матеріали Міжнародної конференції студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014» (Львів, 15-17 травня 2014 р.). – Львів, 2014. – С. 89.

9. Effect of substrate temperature on the structural properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ films grown by close-spaced sublimation method / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk et al. // Proceedings of the 4th International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties» (Lviv, 21–27 September 2014). – Sumy, 2014. – Vol. 3, № 1. – P. 01NTF24 (4 pp).

10. Структурні та субструктурні характеристики плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зі змінною концентрацією цинку / Я. І. Шергін, **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк та ін. // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 167.

11. Energy dispersive X-ray analysis of the graded band gap CdZnTe films / L. Grase, **Ya. Znamenshchykov**, V. Kosyak et al. // Abstracts of The 14th

International Conference on Global Research and Education (Hamamatsu, Japan, 28–30 September, 2015). – Hamamatsu, Japan, 2015. – P. 156–157.

12. Структурні, субструктурні та електрофізичні властивості плівок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ зі змінною концентрацією цинку / **Знаменщиков Я.В.**, Косяк В.В., Опанасюк А.С., Фочук П.М. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2015» (Київ, 1–3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 83.

13. Effect of laser annealing on the properties of the surface of polycrystalline CdZnTe thick film / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, P. M. Fochuk // Proceedings of the 5th International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties» (Lviv, 21–27 September 2015). – Sumy, 2015. – Vol. 4, № 1. – P. 01NTF16 (4 pp).

14. Znamenshchykov Y.V. Influence of zinc concentration on structural and optical properties of polycrystalline CZT thick films obtained by the close spaced sublimation / **Y.V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // Conference Program & Book of Abstracts of the VII International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (Kharkiv, 6–10 June 2016). – Kharkiv, 2016. – P. 93.

15. Знаменщиков Я. В. Дослідження фотодетекторних властивостей полікристалічних плівок CZT / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк // Тези доповідей 7-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-7) (Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р.). – Одеса, 2016. – С. 81.

16. Електрофізичні та детекторні властивості плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, О. К. Кононов // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2016» (Київ, 6–8 квітня 2016 р.). – Київ, 2016. – С. 93.

17. Дослідження раманівських спектрів полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, М. М. Колесник // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції

молодих вчених та студентів на тему «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 28–29 жовтня 2016 р.). – Луцьк, 2016. – С. 26–28.

18. Structural and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick films with high Zn concentrations / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // Proceeding of the 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017), (Zatoka, Ukraine, 10–15 September 2017). – Sumy, 2017. – P. 02MAN05-1–02MAN05-4.

19. Знаменщиков Я. В. Дослідження фазового складу поверхні полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ методом мікро-раман / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2017» (Київ, 5–7 квітня 2017 р.). – Київ, 2017. – С. 60–61.

20. Знаменщиков Я. В. Фоточутливі плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для детекторів жорсткого випромінювання / **Я. В. Знаменщиков**, Б. Ю. Курінський, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2018) (Суми, 5–9 лютого 2018 р.). – Суми, 2018. – С. 98.

21. Фотодетекторні структури на базі товстих полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, Я. І. Шергін, А. С. Опанасюк // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2018» (Київ, 4–6 квітня 2018 р.). – Київ, 2018. – С. 24.

22. Фоточутливі структури на базі товстих полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, Я. І. Шергін, А. С. Опанасюк // Тези доповідей 8-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-8) (Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р.). – Одеса, 2018. – С. 133.

SUMMARY

Znamenshchykov Ya. V. Structural, electrophysical and optical properties of CdZnTe films and device structures based on them. – Manuscript.

PhD thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (doctor of philosophy), speciality 01.04.01 – “Physics of devices, elements and systems”. – Sumy State University, Sumy, 2019.

The dissertation is devoted to the complex study of structural, electrical and optical properties of polycrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT) films for application in radiation detectors; determination of the effect of the chemical elemental composition on the physical properties of the films; determination of the parameters of the main trap centers, which influence the flow of current in the material.

To achieve this goal, the calculation and selection of optimal conditions for deposition of CZT films has been carried out. Functional layers of radiation detectors based on thick polycrystalline films CZT with different ratio of metals content were obtained by closed-space vacuum sublimation method. The study of morphological, structural, substructural properties of CZT films, were carried out for the films with different metals content. It was shown that in the whole range of values of the stoichiometric coefficient x $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ films were single-phase and had zinc-blende crystal structure.

It was shown that the average half-width of (111) diffraction peak of CZT films obtained by evaporation of the mixture of the CdTe and ZnTe powder was approximately 1.4 times smaller than that in the films obtained by co-evaporating of CdTe and ZnTe powders from two evaporators. This indicates the higher crystalline quality of the films obtained by evaporation of the mixture of the CdTe and ZnTe powders.

It was established that with increasing values of x the CSD size in the direction perpendicular to the (111) plane in the CZT films changes nonlinearly, initially it decreases from 65 nm to 41 nm, and then increases to 54 nm. The smallest value of the CSD size reaches for $x \sim 0.5$, which is due to the maximum

deformation level of the crystalline lattice. The level of microdeformation in this case initially increases from 2.8×10^{-3} to 4.4×10^{-3} and then decreases to 3.2×10^{-3} .

As a result of the study by low-temperature photoluminescence method it was shown that CZT films have high chemical purity. Only the traditional residual impurities such as Na, Li, P and Ag were found in the films. According to the energy position of the exciton lines, the dependence of the band gap width on the zinc content for the CZT polycrystalline films was established.

According to the results of Raman studies, for the first time the dependence of the frequency of phonon oscillations modes on the elemental composition was established for CZT polycrystalline films. The influence of microstrains of crystalline lattice arising in polycrystalline films of solid solutions on the values of frequencies of phonon oscillations modes of a crystalline lattice is revealed.

As a result of the study of components distribution by the micro-Raman method, it was found that the CZT films surface does not contain secondary phases, such as Te, CdTe, or ZnTe.

The analysis of the PIXE spectra confirmed results of X-ray and Raman studies regarding the high chemical purity of the film material. In this case, a high level of correlation between values of atomic concentrations of components obtained by the methods of PIXE, XRD and EDS was established.

As a result of the analysis of distribution component maps obtained by the μ -PIXE method it was established that the components of the solid solution were uniformly distributed over the area, with the accuracy of the method inclusions of Te, Cd, Zn were not detected. In particular, it was found that there are no micro-precipitates of secondary phases in the films.

It was determined that the resistivity of CZT films increases from 2.0×10^8 to 6.5×10^9 Ohm·cm at stoichiometric coefficient x changes in a range from $x = 0.09$ to $x = 0.46$.

It was found that CZT films are photosensitive to visible light radiation, the photosensitivity of the films increased with increasing zinc content in the films.

It is shown that manufactured prototypes of detectors are sensitive to hard

radiation. The highest sensitivity was reached for the detector prototype based on CZT film with $x = 0,09$. The detector current under the radiation with energy of 59.32 keV was $2,83 \times 10^{-6}$ A, at the same time at non-irradiated conditions detector current was $2,48 \times 10^{-6}$ A. It has been proven that the light excitation of the visible range can be used to evaluate the detector properties of CZT polycrystalline films for their further use as radiation detectors.

The analysis of temporal response diagrams obtained under the irradiation of samples with pulsed light of a white light emitting diode allowed to calculate the mobility of holes μ_h , it was found that it decreased with increasing zinc content in the films from $\mu_h = 0.0231 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ($x = 0.09$) to $\mu_h = 0.0061 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ($x = 0.46$).

The model which describes photocurrent relaxation processes based on the existence of two types of recombination centers with different parameters in the material is proposed. The basic characteristics of localized centers that determine the recombination of nonequilibrium holes were determined, namely, the energy of the trap E_r and the charge carrier capture cross section S_p . The lifetime of nonequilibrium charge carriers is determined by the presence of deep centers with the following parameters in a sample with low zinc content ($x = 0.09$): $E_{r1}=0,45$ eV, $S_{p1}=1,30 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $E_{r2}=0,18$ eV, $S_{p2}=5,48 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. In a sample with a higher zinc content ($x = 0.46$), the recombination processes are determined by deep centers with parameters: $E_{r1}=0,44$ eV, $S_{p1}=5,43 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, $E_{r2}=0,27$ eV $S_{p2}=2,08 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$.

The established relationships between the chemical elemental composition of CZT films and their structural, substructural, optical, and electrical properties will be used for the further development of radiation detectors and other optoelectronic devices based on thick CZT polycrystalline films.

Key words

Radiation detectors, semiconductors, films, structure, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, optical properties, electrical properties, elementary composition.

The publication list of the applicant of PhD thesis

1. The scientific works containing the main published scientific results

1. Photoluminescence of CdZnTe thick films obtained by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, **Y. Znamenshchykov**, A. Čerškus et al. // *Journal of Luminescence*. – 2016. – Vol. 171. – P. 176–182.

2. Structural and microstructural properties of Cd_{1-x}Zn_xTe films deposited by close spaced vacuum sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // *Functional Materials*. – 2016. – Vol. 23, No. 1. – P. 32 – 39.

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

4. The surface morphology, structural properties and chemical composition of Cd_{1-x}Zn_xTe polycrystalline thick films deposited by close spaced vacuum sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk et al. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2017. – Vol. 63. – P. 64–71.

5. Raman characterisation of Cd_{1-x}Zn_xTe thick polycrystalline films obtained by the close-spaced sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // *Acta Physica Polonica A*. – 2017. – Vol. 132, No. 4. – P. 1430–1435.

6. Electrical, structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xTe thick polycrystalline films / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, O.K. Kononov et al. // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 270–278.

2. The scientific works of an approbatory character

7. Znamenshchykov Y.V. Deposition of CdZnTe films with different Zn concentration / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2014) (Sumy, 21-26 April 2014). – Sumy, 2014. – P. 135 (in Ukrainian).

8. Znamenshchykov Y.V. Composition of $Cd_xZn_{1-x}Te$ films deposited by co-evaporation of components / **Y. Znamenshchykov**, V. Kosyak, A. Opanasyuk // Proceedings of International conference of students and young researchers in theoretical and experimental physics “Heureka -2014” (Lviv, 15-17 May 2014). – Lviv, 2014. – P. 89 (in Ukrainian).

9. Effect of substrate temperature on the structural properties of $Cd_xZn_{1-x}Te$ films grown by close-spaced sublimation method / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // Proceedings of the 4th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” (Lviv, 21-27 September 2014). – Sumy, 2014. – V. 3, № 1. – P. 01NTF24 (4pp).

10. Structural and substructural properties of $Cd_xZn_{1-x}Te$ films with different Zn concentration / Y. Shergin, **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak et al. // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2015) (Sumy, 20-25 April 2015). – Sumy, 2015. – P. 167 (in Ukrainian).

11. Energy dispersive X-ray analysis of the graded band gap CdZnTe films / L. Grase, **Ya. Znamenshchykov**, V. Kosyak et al. // Abstracts of The 14th International Conference on Global Research and Education (Hamamatsu, Japan, September 28-30, 2015). – Hamamatsu, Japan, 2015. – P. 156 – 157.

12. Structural, substructural and electrical properties of $Cd_xZn_{1-x}Te$ films with different Zn concentration / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, P.M. Fochuk // Proceedings of young scientists conference on semiconductor physics “Lashkaryov’s readings - 2015” (Kyiv, 1-3 April 2015). – Kyiv, 2015. – P. 83 (in Ukrainian).

13. Effect of laser annealing on the properties of the surface of polycrystalline CdZnTe thick film / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, P.M. Fochuk // Proceedings of the 5th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” (Lviv, 21-27 September 2015). – Sumy, 2015. – V. 4, № 1. – P. 01NTF16 (4pp).

14. Znamenshchykov Y.V. Influence of zinc concentration on structural and optical properties of polycrystalline CZT thick films obtained by the close spaced sublimation / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // Conference Program & Book of Abstracts of the VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, 6 - 10 June 2016). – Kharkiv, 2016. – P. 93.

15. Znamenshchykov Y.V. Investigation of photodetector properties of CZT polycrystalline films / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // Proceedings of 7th International scientific and technical conference “Sensor electronics and microsystems technologies” (SEMST -7) (Odessa, 30 May-3 June 2016). – Odessa, 2016. – P. 81 (in Ukrainian).

16. Electrical and detector properties of $Cd_xZn_{1-x}Te$ films / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, O.K. Kononov // Proceedings of young scientists conference on semiconductor physics “Lashkaryov’s readings - 2016” (Kyiv, 6-8 April 2016). – Kyiv, 2016. – P. 93 (in Ukrainian).

17. Investigation of Raman spectra of polycrystalline $Cd_{1-x}Zn_xTe$ films / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, M.M. Kolesnyk // Materials of the IV Ukrainian Scientific and Practical Conference of Young Scientists and Students on the topic "Physics and Chemistry of the Solid State: State, Achievements and Prospects" (Lutsk, 28-29 October 2016). - Lutsk, 2016. - P. 26-28.

18. Structural and optical properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thick films with high Zn concentrations / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // Proceeding of the 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017), (Zatoka, Ukraine, 10-15 September 2017). – Sumy, 2017. – P. 02MAN05-1-02MAN05-4.

19. Znamenshchykov Y.V. Investigation of phase composition of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ polycrystalline films surface by micro-Raman method / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk // Proceedings of young

scientists conference on semiconductor physics “Lashkaryov’s readings - 2017” (Kyiv, 5-7 April 2017). – Kyiv, 2017. – P. 60-31 (in Ukrainian).

20. Znamenshchikov Y.V. Photosensitive $Cd_{1-x}Zn_xTe$ films for hard radiation detectors / **Y.V. Znamenshchikov**, B.Yu. Kurinskiy, A.S. Opanasyuk // Proceedings and program of scientific and technical conference “Physics, electronics, electrical engineering” (PEE-2018) (Sumy, 5-9 February 2018). – Sumy, 2018. – P. 98 (in Ukrainian).

21. Photodetector structures based on thick polycrystalline $Cd_{1-x}Zn_xTe$ films / **Y.V. Znamenshchikov**, V.V. Kosyak, Y.I. Shergin, A.S. Opanasyuk // Proceedings of young scientists conference on semiconductor physics “Lashkaryov’s readings - 2018” (Kyiv, 4-6 April 2018). – Kyiv, 2018. – P. 24 (in Ukrainian).

22. Photosensitive structures based on thick polycrystalline $Cd_{1-x}Zn_xTe$ films / **Y.V. Znamenshchikov**, V.V. Kosyak, Y.I. Shergin, A.S. Opanasyuk // Proceedings of 8th International scientific and technical conference “Sensor electronics and microsystems technologies” (SEMST -8) (Odessa, 28 May-1 June 2018). – Odessa, 2018. – P. 113 (in Ukrainian).

ЗМІСТ

	стор.
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CZT ТА ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	27
1.1. Основні фізичні властивості сполуки CZT та область її застосування	27
1.2. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок CZT..	30
1.2.1. Методи одержання плівок CZT.....	30
1.2.2. Структурні та субструктурні властивості плівок CZT	31
1.2.3. Фотолюмінесценція плівок CZT	33
1.2.4. Раманівські спектри плівок CZT	35
1.2.5. Електрофізичні характеристики плівок CZT	38
1.3. Приладові структури на основі сполуки CZT	39
1.3.1. Основні області приладового використання твердого розчину CZT	39
1.3.2. Основні процеси, що відбуваються у приладах на основі CZT при поглинанні світлового та радіаційного випромінювання	40
1.3.3. Вимоги до матеріалів для радіаційних детекторів. Детектори радіаційного випромінювання на основі монокристалів CZT	41
1.3.4. Детекторні структури на основі полікристалічних плівок CZT	43
1.3.5. Застосування полікристалічних плівок CZT для ФЕП	45
Висновки до розділу 1	47

РОЗДІЛ 2**МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ**

ДОСЛІДЖЕНЬ	48
2.1. Обладнання та методика одержання плівок CZT	49
2.2. Методика дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу	52
2.3. Методика рентгеноструктурних досліджень	54
2.4. Методика дослідження раманівських спектрів. Методика дослідження спектрів ФЛ	55
2.5. Методика електровимірювань	56
2.6. Методика дослідження чутливості детекторів до жорсткого радіаційного випромінювання	58
2.7. Методика моделювання рекомбінаційних процесів в детекторних структурах на основі плівок CZT	59
Висновки до розділу 2	62

РОЗДІЛ 3**СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CZT, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО ТЕРМІЧНОГО ВИПАРОВУВАННЯ У КЗО**

3.1. Прогнозування оптимальних умов одержання плівок CZT	63
3.2. Елементний склад та морфологія поверхні плівок CZT	65
3.3. Структурні та субструктурні властивості плівок CZT	70
3.4. Низькотемпературна фотолюмінесценція плівок CZT	76
Висновки до розділу 3	85

РОЗДІЛ 4**ВИВЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА РОЗПОДІЛУ КОМПОНЕНТ У ПЛІВКАХ CZT**

4.1. Раманівські спектри плівок CZT	87
4.1.1. Вибір режимів для вимірювання раманівських спектрів ..	88

4.1.2. Дослідження впливу елементного складу на особливості раманівських спектрів полікристалічних плівок CZT	91
4.1.3. Раманівські характеристики та фазовий склад полікристалічних плівок CZT	96
4.2. Вивчення розподілу компонент методом мікро-Раман	101
4.3. Вивчення розподілу компонент методом мікро-РВІП	105
Висновки до розділу 4	108
РОЗДІЛ 5	
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CZT	109
5.1. Електрофізичні властивості та фоточутливість детекторів на основі плівок CZT	109
5.2. Дослідження чутливості детекторних структур на основі плівок CZT до жорсткого радіаційного випромінювання	114
5.3. Моделювання рекомбінаційних процесів в детекторних структурах на основі плівок CZT	116
Висновки до розділу 5	122
ВИСНОВКИ	123
ПРИМІТКИ	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	127
ДОДАТОК А	147

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

CZT – $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$;	E_r – енергія залягання пастки;
ВАХ – вольт-амперна характеристика;	I – сила струму;
РМА – рентгенівський мікроаналіз;	I_L – інтенсивність збуджувального світлового потоку;
ЗЗ – заборонена зона;	J_{light} – густина струму при дії світла;
КЗО – квазізамкнений об'єм;	J_{dark} – темнова густина струму;
ОКР – області когерентного розсіювання;	E_g – ширина ЗЗ;
РВП – спектроскопія рентгенівського випромінювання, індукованого протонами;	k – стала Больцмана;
РСА – рентгеноструктурний аналіз;	L – розмір ОКР;
РС – раманівські спектри;	l – товщина плівки;
СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;	N_c – густина станів у зоні провідності;
ТД – точкові дефекти;	N_v – густина станів у валентній зоні;
ФЕП – фотоелектричний перетворювач;	N_{vi} – концентрація заповнених пасток з енергією залягання E_r ;
ФЛ – фотолюмінесценція;	P – тиск;
ФЧ – фоточутливість;	P_L – потужність світла;
β – напівширина рентгенівських ліній;	p – концентрація дірок;
ε – рівень мікрдеформацій;	p_b – концентрація пасток;
θ – кут Вульфа-Брегга;	p_0 – стаціонарна концентрація нерівноважних носіїв заряду;
λ – довжина хвилі;	p_{i0} – рівноважна концентрація захоплених пастками дірок;
μ – рухливість носіїв заряду;	q – переріз захоплення фотона;
ρ – питомий опір;	q_h – заряд дірки;
σ – провідність плівок;	S_p – переріз захоплення дірки;
τ – час життя носіїв заряду;	T – температура;
τ_{hdt} – час релаксації фотоструму;	T_e – температура випаровувача;
τ_{ht} – час рекомбінації;	T_s – температура підкладки;
v – теплова швидкість дірки;	t – час;
a – період кристалічної ґратки;	U – зовнішня напруга;
A_i – атомна вага i -го елемента;	U_{zm} – напруга зміщення;
C_i – концентрація i -го елемента;	W_M – робота виходу металу;
D – розмір зерна;	W_S – спорідненість до електрона;
	x – стохіометричний коефіцієнт.

ВСТУП

Актуальність теми. Напівпровідникові плівки трикомпонентного твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT) є перспективним матеріалом для створення детекторів радіаційного випромінювання [1–3], що працюють за кімнатної температури, фотодетекторів [4, 5], фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, тощо [6–8].

Досить довгий час як базовий матеріал для виготовлення детекторів жорсткого радіаційного випромінювання використовували монокристали високоомного телуриду кадмію легovanого хлором CdTe (Cl). Проте останнім часом відбулася заміна CdTe (Cl) твердими трикомпонентними розчинами цієї сполуки, насамперед CZT. Це пояснюється низкою істотних переваг цих твердих розчинів перед двокомпонентною сполукою, а саме: високим питомим опором матеріалу, можливістю регулювання ширини забороненої зони за рахунок зміни елементного складу та ін. Проте одержати монокристали CZT високої якості з рівномірним розподілом компонент сполуки за об'ємом матеріалу досить складно, що призводить до збільшення собівартості приладів на їх основі [1, 3, 9–11]. Особливо гостро ця проблема постає при виготовленні панельних детекторів жорсткого випромінювання з великою площею робочої поверхні.

Вище описана проблема може бути вирішена за рахунок використання більш дешевих плівкових технологій, що дозволяють отримувати однорідні за складом шари твердих розчинів великої площі [12]. Саме тому замість об'ємних монокристалів CZT останнім часом усе частіше використовують полікристалічні плівки цього матеріалу [13–15] високої кристалічної якості з товщиною, більшою ніж 30 мкм [9, 12–14, 16–18].

Результати дослідження структурних властивостей плівок CZT [19, 20], свідчать про значний вплив умісту металів на їх кристалічну якість, що, у свою чергу, визначає оптичні та електрофізичні характеристики, а отже експлуатаційні властивості приладів на їх основі. Проте комплексних

досліджень щодо впливу елементного складу, перед усім за великих значень x ($x > 0,1$), на властивості плівок CZT на цей час практично не проводили.

Відомо, що для виготовлення високоефективних напівпровідникових приладів, які використовують явище внутрішнього фотоефекту, необхідний матеріал високої кристалічної якості та гомогенності [12] з великим, порівняно з дифузійною довжиною вільного пробігу згенерованих носіїв заряду, розміром стовпчастих зерен та областей когерентного розсіювання (ОКР), низьким рівнем мікрореформацій, низькою концентрацією дислокацій та рекомбінаційних центрів. Тому принципово важливими є вибір оптимального методу та фізико-технологічних умов нанесення плівок твердих розчинів CZT для забезпечення контрольованості їх властивостей.

Таким чином, питання, пов'язані з вивченням впливу вмісту ізовалентної домішки Zn на структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні характеристики, спектр рекомбінаційних центрів товстих полікристалічних плівок CZT, є актуальними для створення високоякісних приладів сенсорики, оптоелектроніки та геліоенергетики.

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

Дисертаційна робота виконана в науково-дослідній лабораторії «Оптоелектроніки та геліоенергетики» кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Результати роботи одержані під час виконання держбюджетних тем № 0113U000131 (2013 – 2015 рр.) «Одержання та оптимізація властивостей наноструктур і плівок сполук A_2B_6 та їх твердих розчинів для пристроїв оптоелектроніки, спінтроніки та геліоенергетики» (виконавець), № 0115U000665с (2015 – 2017 рр.) «Структурні, оптичні та електричні характеристики тонких і товстих плівок твердих розчинів CdTe з ізовалентними домішками (Mn, Zn) для високоефективних детекторів іонізуючого випромінювання та сонячних елементів» (виконавець), № 0116U002619 (2016 – 2018 рр.) «Синтез, дослідження та оптимізація властивостей плівок халькогенідів кадмію та цинку легованих рідкісноземельними та ізовалентними домішками»

(виконавець), № 0117U003929 (2017 – 2020 рр.) «Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{SSe}_4$, одержаних безвакуумними методами, для сонячних перетворювачів третього покоління» (виконавець).

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи полягає в дослідженні впливу елементного складу та фізико-технологічних умов одержання функціональних шарів CZT на їх структурні, оптичні й електрофізичні властивості; розробленні методики вирощування товстих плівок твердого розчину з визначеним елементним складом у квазізамкненому об'ємі (КЗО); створенні прототипів детекторних структур на основі товстих полікристалічних плівок CZT з оптимізованими властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі науково-прикладні **завдання**:

- розробити методику одержання в КЗО гомогенних за площею та об'ємом товстих плівок CZT із різним елементним складом;
- провести дослідження впливу елементного складу плівок на їх структурні (морфологія поверхні, структурно-фазовий стан, період ґратки), субструктурні (розмір ОКР, рівень мікродеформацій), оптичні (спектри фотолюмінесценції та раманівські, ширина забороненої зони, її залежність від x) та електрофізичні (питома провідність) властивості;
- визначити оптимальні умови (температуру підкладки T_s та випарника T_e) одержання шарів із контрольованими властивостями, придатних для приладового використання;
- визначити основні характеристики (глибину залягання E_r та переріз захоплення вільних носіїв S_p) рекомбінаційних центрів у плівках, що визначають час життя згенерованих жорстким випромінюванням носіїв;
- створити прототипи детекторів жорсткого випромінювання на основі товстих полікристалічних шарів CZT;
- провести моделювання фізичних процесів рекомбінації

фотогенерованих носіїв у детекторних структурах, визначити основні робочі характеристики приладів та порівняти їх з експериментальними результатами.

Об'єкт дослідження – процеси структуро- і фазоутворення в плівках CZT, рекомбінаційні процеси в детекторних структурах на основі товстих полікристалічних плівок та їх вплив на електрофізичні характеристики приладів.

Предмет досліджень – структурні та оптичні властивості, елементний склад товстих плівок CZT, одержаних методом вакуумного термічного випаровування в КЗО, і електрофізичні характеристики детекторних структур на їх основі.

Відповідно до поставлених завдань використовувались такі **методи одержання та дослідження** зразків: нанесення плівок методом вакуумного термічного випаровування в КЗО, сканувальна електронна мікроскопія (SEM), фрактографія, рентгеноструктурний аналіз (РСА), рентгенівський мікроаналіз (РМА), метод рентгенівського випромінювання, індукованого опроміненням протонами (РВП), низькотемпературна фотолюмінесценція (ФЛ), дослідження раманівського розсіювання світла в плівках, вимірювання електричних характеристик матеріалу, моделювання процесів рекомбінації вільних носіїв заряду після опромінення пульсуючим світловим випромінюванням.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Уперше на основі комплексного дослідження морфології поверхні, структурних (розміру зерен, кристалічної фази, параметрів кристалічної ґратки), субструктурних (розміру ОКР, рівня мікродеформацій) та оптичних (спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції та раманівських спектрів) характеристик плівок CZT, нанесених методом КЗО, встановлено характер їх залежності від елементного складу твердого розчину для значень умісту цинку $x > 0,1$.

2. Уперше для полікристалічних плівок CZT за результатами

раманівських досліджень одержано залежність частот мод поздовжніх та поперечних фононних коливань кристалічної ґратки твердого розчину від елементного складу. Встановлено, що під впливом мікронапружень кристалічної ґратки полікристалічних плівок частота мод фононних коливань змінюється порівняно з даними, характерними для монокристалічного матеріалу.

3. Уперше на основі товстих полікристалічних плівок CZT із високим вмістом цинку ($0,1 < x < 0,8$) виготовлено прототипи чутливих до радіаційного випромінювання детекторів та показано, що їх фоточутливість зростає зі збільшенням x .

4. Розроблено та апробовано методику оцінювання детекторних властивостей полікристалічних плівок CZT із використанням збуджувального світлового випромінювання видимого діапазону з метою подальшого їх використання як детекторів радіації.

5. Уперше проведено моделювання фізичних процесів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в детекторних структурах на основі плівок CZT та визначено параметри рекомбінаційних центрів, що визначають електрофізичні характеристики детекторних структур і час життя згенерованих випромінюванням носіїв.

Практичне значення одержаних результатів

Одержані в дисертаційній роботі результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Установлені взаємозв'язки між елементним складом плівок CZT та їх структурними, субструктурними, оптичними й електрофізичними властивостями можуть бути використані в подальшому для виготовлення дешевих детекторних структур великої площі та поглинальних шарів тандемних сонячних перетворювачів. Одержані результати сприяють подальшому розвитку основ матеріалознавства твердих розчинів на основі бінарних сполук групи A_2B_6 .

Розроблений метод, що дозволяє одержувати гомогенні за площею та об'ємом товсті плівки CZT із контрольованим вмістом ізовалентної домішки

цинку, може бути використаний для створення реальних детекторів жорсткого випромінювання, які працюють за кімнатних температур.

Створена лабораторна установка для вимірювання фотовідклику детекторних структур на основі напівпровідникових плівок та результати моделювання фізичних процесів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в матеріалі можуть бути використані для оптимізації характеристик детекторних структур на основі плівок CZT.

Особистий внесок дисертанта полягає в проведенні самостійного пошуку та аналізі літературних джерел за темою дисертації. Поставлення мети і завдань дослідження, вибір експериментальних та теоретичних методик, обговорення одержаних результатів проводилося разом із науковим керівником В. В. Косяком. Автор особисто одержував полікристалічні плівки CZT для проведення структурних, оптичних та електрофізичних досліджень, вимірював вольт-амперні характеристики (ВАХ), фоточутливість та відклик детекторних структур на радіаційне випромінювання, а також оброблював одержані результати. Дисертант провів моделювання процесів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в детекторних структурах на основі плівок CZT після вимкнення збуджувального випромінювання. Вимірювання та дослідження раманівських спектрів зразків проводилися спільно з науковим керівником В. В. Косяком у Ризькому технічному університеті (м. Рига, Латвія). Вимірювання спектрів низькотемпературної люмінесценції проводилися за участі співробітника Центру фізичних наук та технології Аурімаса Чяршкусса (м. Вільнюс, Литва), аналіз спектрів здійснювався спільно зі співробітником ІФ НАН України професором Ю. П. Гнатенко. Дослідження структурних характеристик плівок рентгенівським методом проводилися за участі співробітника ІПФ НАНУ В. М. Кузнецова. Дослідження просторового розподілу елементів методом аналізу рентгенівського характеристичного випромінювання, індукованого протонним пучком, здійснювали за участі та консультації співробітника ІПФ НАНУ А. О. Пономарьова. Обговорення результатів дослідження

структурних та субструктурних властивостей плівок CZT проведені разом із доктором фізико-математичних наук, професором А. С. Опанасюком (Сумський державний університет, м. Суми, Україна). Особисто автором підготовлені статті [21–24] та тези доповідей [157–172]. Статті [25, 26] написані в співавторстві. Основна частина наукових результатів представлена на конференціях та семінарах автором особисто. Усі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторові дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати роботи доповідалися і представлялися на таких конференціях: конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» (Київ, 2015, 2016, 2017, 2018 рр.); Міжнародній конференції «Nanomaterials: Applications and Properties» (Львів, 2014, 2015 рр., Одеса, 2017 р.); Сьомій міжнародній конференції молодих вчених «Low Temperature Physics» (Харків, 2016 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-7, СЕМСТ-8)» (Одеса, 2016, 2018 рр.); Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2016 р.); науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка (ФЕЕ)» (Суми, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018 рр.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані у 22 наукових працях, серед яких 6 статей у наукових журналах, 3 статті у матеріалах конференцій, 13 тез доповідей. Сім праць надруковані в журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Дисертація викладена на 150 сторінках друкованого тексту, з яких 105 сторінок основного тексту, та містить 36 рисунків і 10 таблиць. Список використаних джерел складається із 172 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CZT ТА ПРИЛАДОВІ СТРУКТУРИ НА ЇХ ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Основні фізичні властивості сполуки CZT та область її застосування

Трикомпонентна напівпровідникова сполука $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (кадмій-цинк-телур) – твердий розчин телуриду кадмію (CdTe) та телуриду цинку (ZnTe), прямозонний напівпровідник p - типу провідності. Ширина ЗЗ CZT змінюється від 1,46 eV (CdTe) до 2,26 eV (ZnTe) [19, 27] у залежності від вмісту цинку.

CZT традиційно використовується для виготовлення напівпровідникових детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання, які працюють за кімнатних температур [1–3]. Також CZT розглядається як перспективний матеріал для створення верхнього поглина шару у тандемних фотоелектричних перетворювачах на основі CuInGaS [6–8] та базового шару детекторів ультрафіолетового випромінювання [4, 5]. Значна зацікавленість до використання сполуки CZT зумовлена такими її властивостями як високий питомий опір, великий атомний номер, можливість зміни ширини забороненої зони [1, 3, 28].

CZT кристалізується у структурі сфалериту, що належить до групи кубічних симетрій, і складається з двох гранецентрованих кубічних підґраток (ГЦК), зміщених одна відносно іншої на чверть просторової діагоналі кристалографічної комірки. Кожна з цих підґраток утворена атомами кадмію (Cd), цинку (Zn) або телуру (Te). Таким чином, кожен атом у кристалічній ґратці оточений чотирма сусідніми атомами, що належать до іншої ГЦК підґратки. Чотири валентні електрони перерозподіляються між сусідніми атомами розташованими у формі тетраедра, утворюючи ковалентні зв'язки.

У загальному випадку механізм утворення твердого розчину полягає у взаємному заміщенні атомів за підґраткою металу (Cd, Zn), тоді як концентрація атомів у підґратці халькогену (Te) залишається незмінною, як це показано на рис. 1.1. (а). Відповідно основні фізичні параметри потрійних твердих розчинів можуть набувати проміжні властивості порівняно з чистими бінарними сполуками [28].

У випадку, коли співвідношення сумарного вмісту металів до телуру незмінне та становить 1, твердий розчин можна представити у вигляді $Cd_{1-x}Zn_xTe$, де x - стехіометричний коефіцієнт [29], що вказує на частку атомів цинку в підґратці кадмію [28].

Таким чином вважається, що зміна вмісту металів супроводжується тільки перерозподілом атомів у підґратках кадмію та цинку, в свою чергу відображається у зміні значення x у формулі $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Введення атомів цинку до CdTe призводить до зменшення значення параметру кристалічної ґратки та до збільшення ширини ЗЗ. Значення параметру кристалічної ґратки CZT може бути визначене з використанням лінійної апроксимації за законом Vegarda [30, 31]:

$$a(Cd_{1-x}Zn_xTe) = a(CdTe) \cdot (1 - x) + a(ZnTe) \cdot x, \quad (1.1)$$

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

У випадку кристалічного матеріалу залежність ширини ЗЗ CZT від x визначається наступним співвідношенням [32]:

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

Основні фізичні властивості CZT для випадку $x=0,10$ та їх порівняння з фізичними властивостями чистих CdTe та ZnTe наведені у таблиці 1.1.

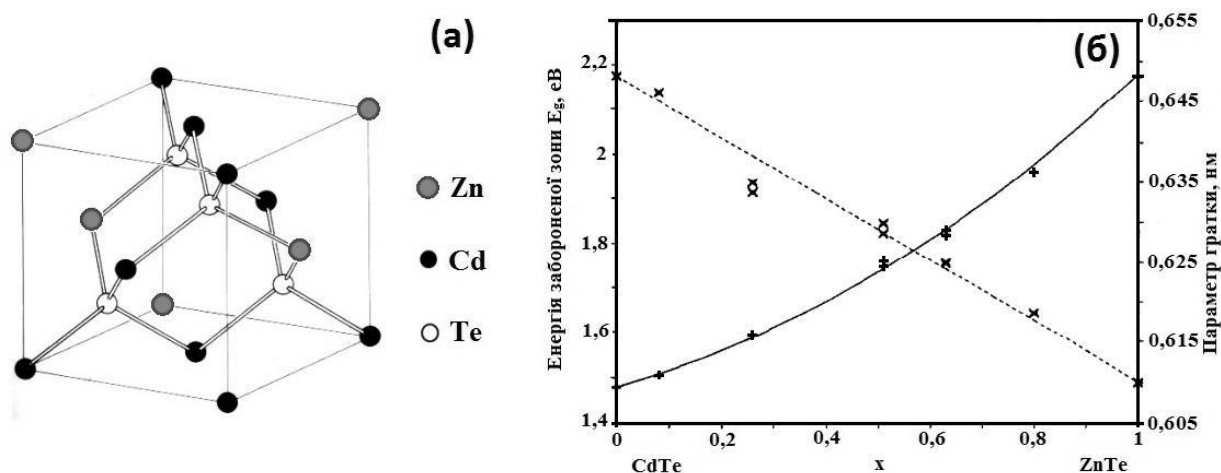


Рис. 1.1. Кристалічна ґратка CdTe/CZT типу сфалерит (а); та енергія забороненої зони (+) та параметр ґратки (×) за кімнатної температури як функція вмісту цинку x для твердого розчину CZT. Суцільна лінія побудована за співвідношенням 1.2; штрихована лінія – пряма апроксимуюча лінія, що з'єднує експериментальні точки [32] (б)

Таблиця 1.1

Основні властивості CdTe, ZnTe та CZT [1, 33, 34]

Матеріал	CdTe	Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te	ZnTe
Кристалічна структура	Кубічна (сфалерит)	Кубічна (сфалерит)	Кубічна (сфалерит)
Атомний номер	48, 52	48, 30, 52	30, 52
Густина, г/см ³	6,20	5,78	5,63
Ширина ЗЗ, еВ	1,46	1,57	2,26
Питомий опір, Ом×см	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹⁰ - 10 ¹²
$\mu_{e\tau_e}$, см ² /В	10 ⁻³	10 ⁻³ - 10 ⁻²	10 ⁻³ - 10 ⁻²
$\mu_{h\tau_h}$, см ² /В	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵

Для створення високоякісного детектора радіаційного випромінювання, необхідний матеріал з високими значеннями добутку питомого опору та часу життя носіїв заряду $\mu\tau$ [1]. Збільшення вмісту цинку в твердому розчині CZT приводить до збільшення його питомого опору (таблиця 1.1), що в свою чергу приводить до зменшення темного струму, а отже й підвищує ефективність детектора [35]. З іншого боку, збільшення вмісту цинку може призвести до зниження кристалічної якості матеріалу через деформацію кристалічної ґратки [19, 20, 36]. Це є причиною того, що вміст атомів цинку в більшості детекторів CZT не перевищує $x=0,2$ [1]. Водночас, теоретичні розрахунки свідчать про переваги використання CZT з вмістом цинку до $x=0,8$ [37].

1.2. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок CZT

1.2.1. Методи одержання плівок CZT

На даний момент для одержання плівок CZT найбільш широко використовуються наступні методи: металоорганічна епітаксія з газової фази [38–41], електронно-променеве випаровування [42], металоорганічне хімічне осадження з газової фази [19, 43], імпульсне лазерне випаровування [32], магнетронне розпилення [44, 45], молекулярно–променева епітаксія [46], метод гарячої стінки [17, 27, 47], вакуумне термічне випаровування [48], вакуумне термічне випаровування у квазізамкненому об’ємі [4, 49–52]. Серед цих методів випаровування у квазізамкненому об’ємі вважається перспективною дешевою технологією осадження плівок, яка дозволяє наносити шари в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних [22, 26]. Зокрема, даний метод був використаний в роботах [53, 54] для одержання полікристалічних плівок CdTe та ZnTe з якісною кристалічною структурою.

В залежності від виду підкладок, на які проводиться конденсація CZT та методу осадження, можна одержати як полікристалічні [55, 56], так і епітаксійні плівки [16]. Використання епітаксiальних плівок у приладових структурах має ряд суттєвих переваг враховуючи високу кристалічну якість таких шарів. У той же час для одержання епітаксiйних плівок необхідні високовартісні кристалічні підкладки. Тому більш широкого застосування набули полікристалічні плівки, вирощені на дешевих скляних неорієнтуючих підкладках вкритих провідним шаром [4, 51, 57]. Для одержання полікристалічних плівок звичайно використовують неорієнтуючі підкладки зі скла [19, 27, 40], підкладки зі скла, вкриті шаром ІТО [4, 58]. Крім того, при нанесенні плівок при підвищених температурах матеріал підкладки повинен бути узгоджений з CZT за коефіцієнтом термічного розширення та параметром ґратки.

Як правило, одержання плівок CZT методами термічного випаровування здійснюється шляхом випаровування шихти визначеного хімічного складу [4, 47, 49, 50], співвипаровуванням шихти CdTe та ZnTe [59, 60] або послідовного нанесення шарів окремих елементів сполуки з наступним відпалом багат шарової структури [61, 62].

1.2.2. Структурні та субструктурні властивості плівок CZT

Аналіз літературних джерел свідчить, що структурні властивості плівок CZT визначаються концентрацією компонент, та фізико-технологічними режимами вирощування, а саме для плівок одержаних шляхом термічного випаровування в вакуумі – температурою підкладки T_s та випарника T_e , рівнем вакууму при нанесенні [50, 51, 59].

У роботах [4, 32, 50, 51] встановлено, що плівки CZT мають переважно кубічну структуру з домінуючою текстурою росту [111], проте в деяких випадках спостерігалася гексагональна структура [19].

Розмір зерна полікристалічних плівок CZT, одержаних на нагрітих неорієнтованих підкладках сублімацією у вакуумі шихти сполуки, залежить від значення x , методу та режимів нанесення, товщини плівки. У роботі [59] автори спостерігали зменшення розмірів зерен та зміну їх форми зі збільшенням вмісту цинку в плівках. В роботі [63] показано, що зі збільшенням товщини плівки від 7 мкм до 130 мкм середній розмір зерна збільшується від 2 мкм до 22 мкм. Крім цього, збільшення розміру зерна спостерігається і при підвищенні T_s . Зокрема в роботі [51] при $T_s=200^\circ\text{C}$ розмір зерен в плівці варіювався в діапазоні 0,4-1 мкм, а при $T_s=500^\circ\text{C}$ розмір зерен складав близько 10-40 мкм.

Параметр кристалічної ґратки CZT є надзвичайно чутливим до введення атомів цинку тому довідникові залежності параметру ґратки від x (Рис.1.1 (а)) широко використовуються на практиці для визначення відношення вмісту металів у матеріалі.

Слід зазначити, що стала кристалічної ґратки матеріалу в більшості робіт, знаходилася за положенням піку (111) на малих кутах ($2\theta = 23,75^\circ - 25,25^\circ$). Це приводить до значних похибок, оскільки точність визначення цього параметру збільшується зі збільшенням кута відбивання. Більш точний розрахунок сталої кристалічної ґратки CZT з використанням екстраполяційного методу Нельсона - Рілі був проведений авторами в роботі [59].

Структурні дефекти плівок CZT здійснюють значний вплив на функціональні характеристики приладових структур на їх основі. Проте в більшості робіт [4, 19, 32, 50, 63] як критерій кристалічної якості матеріалу розглядалося лише уширення дифракційної лінії (111). Даний спосіб є менш інформативним, ніж розрахунок конкретних значень субструктурних параметрів таких як рівень мікронапружень, розмір областей когерентного розширення (ОКР) тощо. У роботах [64, 65] за уширенням дифракційних ліній (111) з використанням формули Дебая-Шерера визначені параметри

субструктури плівок CZT, а саме розміру ОКР та рівня мікронапружень, значення яких варіювалися в діапазоні 23-38 нм та 4×10^{-3} - 7×10^{-3} , відповідно.

В роботах [10, 19, 20] встановлено, що уширення дифракційних ліній та, відповідно, деградація кристалічної якості матеріалу може бути описана параболою з максимумом при $x=0,5$. Основною причиною такого ефекту є те, що введення атомів цинку до кристалічної ґратки CdTe призводить до її деформації і, відповідно, виникнення структурних дефектів, оскільки атомний радіус атому цинку (0,142 нм) суттєво відрізняється від атомного радіусу кадмію (0,161 нм).

1.2.3. Фотолюмінесценція плівок CZT

Вимірювання спектрів низькотемпературної ФЛ [66–68] дозволяє визначити характер і положення енергетичних рівнів власних ТД, залишкових домішок, а також приблизну концентрацію дислокацій у напівпровідниковому матеріалі [66, 69]. Це пов'язано з тим, що екситонні лінії дуже чутливі до присутності різних видів дефектів. Зазвичай інтенсивні лінії, викликані вільними та зв'язаними (локалізованими на дефекті) екситонами (ЗЕ) з'являються у спектрах низькотемпературної ФЛ напівпровідників високої оптичної якості. Відомо, що енергія збудження вільних і зв'язаних екситонів дещо менша, ніж енергія $33 E_g$ напівпровідника [39]. Слід зазначити, що енергія ЗЕ менша енергії вільного екситону на величину, рівну енергії зв'язку, яка залежить від природи домішки чи власного дефекту. Таким чином, енергетичний стан ЗЕ визначає природу дефектів, що беруть участь у формуванні екситонних комплексів. У разі напівпровідникових розчинів відбуваються локальні зміни потенційного кристалічного поля, викликані випадковим розподілом компонентного складу матеріалу [70–72]. Екситонні стани можуть локалізуватися на цих флуктуаціях. Це відбувається через локалізацію або екситона в цілому або дірки зв'язаної з електроном кулонівською взаємодією. Останній випадок

може мати місце для кристалів CdTe, оскільки ефективна маса дірки в десять разів вища, ніж ефективна маса електрона. В результаті виникають низькоенергетичні хвости густини екситонних станів [73, 74]. При низьких температурах, локалізовані екситони займають найнижчий енергетичний стан на цих хвостах. Коли температура піднімається локалізовані екситони збуджуються до більш високого енергетичного стану. Слід зазначити, що енергетичне положення локалізованих екситонів зміщене в низькоенергетичну область відносно енергії вільних екситонів на величину, що відповідає енергії близькій до напівширини розподілу локалізованих екситонів на половині максимуму (FWHM). З огляду на те, що енергія зв'язку вільних екситонів для CdTe і ZnTe відповідає ~ 10 MeV, можна визначити ширину ΔE матеріалу кристалів або плівок.

Таким чином, у напівпровідникових твердих розчинах екситони локалізовані як поблизу точкових дефектів так і флуктуацій, що відображають неоднорідність складу матеріалу. Вільні та локалізовані екситони досить часто спостерігаються в спектрах низькотемпературної ФЛ напівпровідникових матеріалів і їх прояв досить добре вивчений для об'ємних кристалів сполук A_2B_6 [3, 75, 76]. У той же час екситонні лінії у спектрах від тонких і товстих напівпровідникових плівок зазвичай ідентифікуються тільки як ліній, пов'язані з екситонами, зв'язаними на донорних чи акцепторних центрах. Таким чином, локалізація екситонів пов'язана з наявністю сильної неоднорідності в розподілі катіонів Cd і Zn на даний момент не розглядалася. Як результат, визначення ширини ΔE плівок напівпровідникових твердих розчинів при великій концентрації компонент за допомогою вимірювань спектрів ФЛ проводиться не зовсім вірно. Тому при аналізі спектрів ФЛ від плівок твердих розчинів CZT необхідно враховувати цей ефект.

1.2.4. Раманівські характеристики плівок CZT

Дослідження твердого розчину CZT методом раманівської спектроскопії ґрунтується на аналізі фононних спектрів [28, 77], одержаних в результаті опромінення досліджуваного матеріалу збуджувальним випромінюванням. Як показали дослідження [78–81], раманівська спектроскопія є ефективним методом для визначення x , фазового складу матеріалу та для просторового аналізу присутності включень вторинних фаз.

Значення x визначається за положенням основних мод коливань, фазовий склад аналізується згідно наявності мод коливань від підґраток CdTe, ZnTe або Te, просторовий аналіз полягає у скануванні поверхні та одержанні інформації про просторовий розподіл елементів.

Загальні властивості раманівських спектрів CZT вивчалися в роботах [28, 32, 82, 83]. Як правило, раманівські спектри CZT включають CdTe- та ZnTe- подібні поздовжні (LO) та поперечні (TO) моди оптичних фононних коливань [77, 82, 83]. Згідно роботам [28, 32, 77, 82, 83], CdTe- та ZnTe- подібні моди на раманівських спектрах CZT зміщуються відносно їхнього положення в чистих сполуках в залежності від x . Зокрема, зі збільшенням вмісту цинку частоті мод $TO_1(\text{CdTe})$, $LO_2(\text{ZnTe})$, $TO_2(\text{ZnTe})$ зростають, в той час як частота моди $LO_1(\text{CdTe})$ зменшується. На рис. 1.2 представлені залежності частот CdTe- та ZnTe- подібних мод від значення x , які були одержані в роботі [82] для монокристалів CZT. Таким чином, з раманівських спектрів за частотою мод фононних коливань можна одержати інформацію про значення x в твердому розчині. В той же час мікронапруження та структурні дефекти можуть вплинути на характер фононних коливань в цілому [84, 85], ставлячи під сумнів можливість використання довідникових даних про положення основних раманівських мод одержаних для монокристалів при вивченні полікристалічних зразків.

Також раманівська спектроскопія дуже чутлива до наявності включень телуру, тому інтенсивні Те- подібні моди також можуть бути виявлені на спектрах [32, 86, 87].

Для одержання раманівських спектрів високої якості, придатних для достовірного аналізу, необхідно вибрати оптимальні режими вимірювання, а саме потужність та довжину хвилі збуджувального випромінювання та час вимірювання. Оскільки висока концентрація кристалічних дефектів є типовим для полікристалічних плівок CZT, то одержання раманівських спектрів з задовільним відношенням сигнал-шум може бути ускладнене. Для одержання якісних раманівських спектрів рекомендується проводити вимірювання при резонансних умовах [32, 83, 88], а саме коли енергія збуджувальних фотонів E_{in} є близькою до ширини ЗЗ матеріалу E_0 . Для кристалів CdTe і ZnTe за кімнатної температури ця величина відповідає енергії 1,51 і 2,27 еВ, відповідно [89]. Наприклад, автори робіт [32, 83] пропонують використовувати енергію збуджувального випромінювання, яка дещо вища, ніж ширина ЗЗ матеріалу.

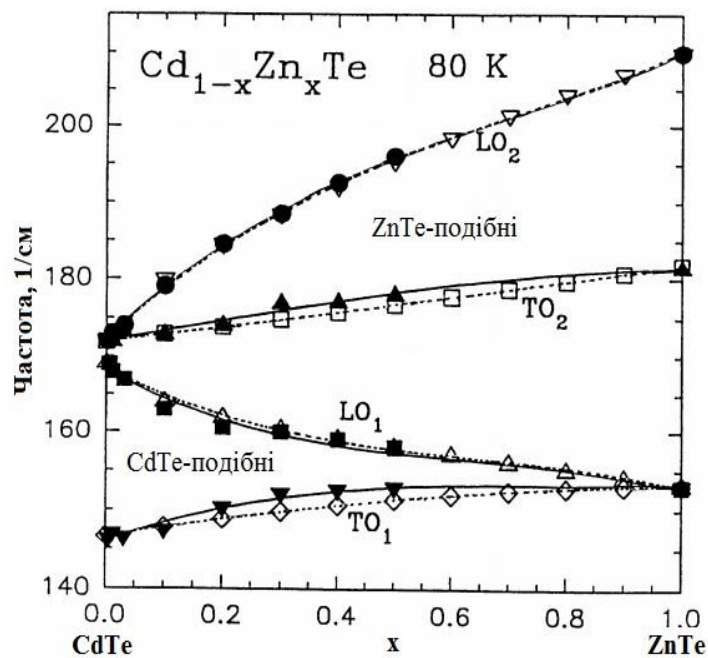


Рис. 1.2. Частота LO та TO мод в твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ як функція від вмісту цинку x [82]

Таким чином, у випадку використання методу раманівської спектроскопії для вивчення плівок CZT зі змінною концентрацією Zn [32], довжина хвилі лазерного збудження повинна зменшуватися при підвищенні вмісту Zn у твердому розчині.

Резонансні умови також спостерігаються, якщо енергія збуджувального випромінювання E_{in} близька до ширини ЗЗ матеріалу з урахуванням спин-орбітального відщеплення енергії $E_g + \Delta$ [90] (за кімнатної температури для CdTe $E_g + \Delta = 2,41$ еВ [89]), або, якщо для енергії збуджувального фотона виконується наступна умова ($E_{in} - h\omega_{LO} = E_g + \Delta$) ($h\omega_{LO} = 21,2$ меВ для CdTe при температурі 2 К [90]), де $h\omega_{LO}$ - енергія фонона у матеріалі.

Слід зазначити, що при резонансних умовах можна чекати високого фону люмінесценції у спектрах. Підвищений фон робить аналіз спектрів більш складним [90, 91] і може привести до переповнення детектору.

Дуже важливо при зніманні раманівських спектрів уникнути локального перегріву матеріалу, що може призвести до неправильної інтерпретації одержаних результатів. Відомо, що збудження зеленим випромінюванням з високою енергією часто використовується для раманівського дослідження зразків CdTe і CZT з низькою концентрацією Zn [86, 92, 93]. Енергія зеленого або синього випромінювання набагато вища, ніж ширина ЗЗ CdTe або твердого розчину CZT з малим вмістом Zn і, отже, відбувається сильне поглинання збуджувального випромінювання. У цьому випадку, глибина поглинання випромінювання зеленої частини спектра для CdTe і ZnTe становить всього 200 і 400 нм, відповідно [92]. Таким чином, таке випромінювання поглинається в тонкому приповерхневому шарі плівки, що може привести до локального нагрівання матеріалу з подальшим збагаченням його поверхні Te, навіть при низькій потужності лазера [75,77,78].

1.2.5. Електрофізичні характеристики плівок CZT

Як показали попередні дослідження [1, 12, 18, 94], електричні властивості CZT значною мірою залежать від елементного складу. Зокрема, значення питомого опору CZT змінюється від 10^9 Ом×см до 10^{11} Ом×см в залежності від значення вмісту цинку в твердому розчині [12].

На перенесення заряду в матеріалі значною мірою впливають об'ємні та точкові дефекти, які відіграють роль пасток для згенерованих від дією зовнішнього збудження носіїв заряду. Таким чином, наявність великої кількості структурних дефектів призводить до погіршення електричних властивостей матеріалу та, відповідно, негативно впливає на можливість його приладового застосування. Як свідчать літературні дані [95–99], для CZT найбільш характерними типами точкових дефектів є вакансії та міжвузлові атоми які утворюються як у підгратках металів, так і телуру.

Відомо, що в порівнянні з монокристаллами, полікристалічні плівки мають значно більшу кількість структурних дефектів, наприклад дислокації, пори, межі зерен [100]. Тому при створенні приладів мікроелектроніки на основі полікристалічного матеріалу доцільно використовувати плівки з великими за розміром стовпчастими зернами, зменшуючи таким чином кількість меж зерен, на яких відбувається рекомбінація вільних носіїв заряду.

Важливим етапом при створенні приладів є формування електричного контакту метал-напівпровідник, який у залежності від властивостей задіяних матеріалів може бути омічним або бар'єрним (контакт типу Шоттки). При виробництві приладових структур на основі CZT перевага віддається омічному контакту, оскільки він не створює перешкод при проходженні носіїв заряду [33, 75, 101], а отже дозволяє досягти більшої ефективності збору заряду на струмознімальних контактах.

Щоб одержати омічний контакт до матеріалу з *p*-типом провідності, потрібен метал з більшою роботою виходу (W_M), ніж спорідненість до електрона напівпровідника (W_S). У зв'язку з цим, для утворення омічного

контакту з CZT *p*-типу ($W_S \sim 4.6$ eV) використовуються Au ($W_M = 4.7$ eV) та Pt ($W_M = 5.2$ eV) [102–104].

Ефективність генерації носіїв заряду під впливом зовнішнього світлового або радіаційного збудження є визначальним показником придатності CZT для приладового використання. Як критерій оцінки чутливості матеріалу до зовнішнього збудження використовується фоточутливість [4, 96, 105]. Значення ФЧ визначається з ВАХ як відношення світлової та темної сили струму. В роботі [96] для монокристалів CZT оцінка ФЧ проводилася для випадку опромінення білим світлом, при цьому у різних випадках її значення склали від 100 до 1000. У роботі [4] для полікристалічних плівок CZT під дією ультрафіолетового випромінювання одержано значення ФЧ близько 170.

1.3. Приладові структури на основі сполуки CZT

1.3.1. Основні області приладового використання твердого розчину CZT

Високий інтерес до сполуки CZT пояснюється унікальними фізичними властивостями цього матеріалу, що дозволяє використовувати його у різних приладах оптоелектроніки, мікроелектроніки, сенсорики та геліоенергетики.

Твердий розчин CZT є одним з найважливіших матеріалів для виготовлення детекторів радіаційного випромінювання, що працюють за кімнатної температури. Для використання в медичних приладах, у приладах аерокосмічної галузі використовуються піксельні детектори на основі CZT [106–108]. Завдяки фоточутливості CZT є перспективним матеріалом для виготовлення фотодетекторів, зокрема в роботі [4] плівки CZT розглядаються як матеріал для детекторів ультрафіолетового випромінювання.

Плівки CZT з шириною ЗЗ 1,6-1,8 eV використовуються як верхній поглинаючий шар в конструкціях тандемних сонячних перетворювачів на

основі шарів CIGS (CuInGaS) [6–8, 60]. При цьому ефективність тандемного сонячного перетворювача досягає 25-30% [8], в порівнянні з цим максимальна ефективність сонячного перетворювача з одним гетеропереходом на основі CIGS становить 19%. Також CZT використовується як контактний шар в сонячних перетворювачах на основі CdTe [46].

В роботі [109] розглядається можливість створення сонячних перетворювачів з використанням варізонних плівок CZT, що мають більшу ефективність у порівнянні з приладами на основі шарів CdTe. Збільшення ефективності в таких перетворювачах відбувається за рахунок утворення у варізонному матеріалі квазі-електричного поля, що призводить до збільшення кількості носіїв заряду на переході, а отже і до підвищення фотоструму.

1.3.2. Основні процеси, що відбуваються у приладах на основі CZT при поглинанні світлового та радіаційного випромінювання

Однією з основних областей використання CZT є створення на основі цього матеріалу детекторів радіаційного випромінювання, фотодетекторів. Робота детекторних структур на основі CZT ґрунтується на взаємодії детекторного матеріалу з квантами збуджувального випромінювання. Рентгенівські промені та світло мають схожий механізм дії на твердий розчин [110]. Дія збуджувальних квантів на матеріал приводить до утворення електронно-діркових пар. Під дією прикладеного до детектора електричного поля електрони та дірки дрейфують до двох електричних полюсів, що спричиняє виникнення струму в електродах [111]. До детектора під'єднується зовнішня система обробки сигналу, яка реєструє імпульс від згенерованих носіїв заряду. Схема процесу представлена на рис. 1.3.

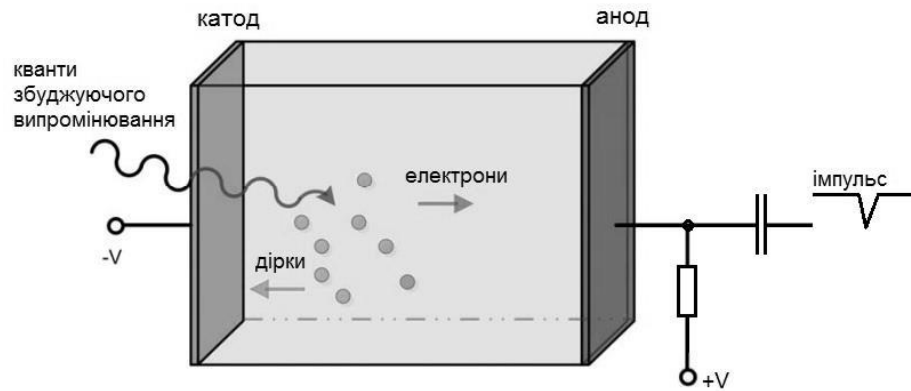


Рис. 1.3. Принцип роботи напівпровідникового детектора радіації

Час, затрачений на накопичення носіїв заряду на електродах, залежить від їх рухливості та середньої відстані, яку необхідно подолати носіям заряду, щоб досягти електродів. При цьому деякі з цих носіїв можуть бути захоплені пастковими центрами, що містяться в матеріалі. Як результат, наявність пасток призводить до неповного накопичення на контактах згенерованого заряду та зниження якості спектру детектора [101].

З аналізу форми сигналу фотовідклику детектора, одержаного при його опроміненні пульсуючим світлом або лазерним випромінюванням, може бути одержана велика кількість інформації про властивості детекторного матеріалу, зокрема час життя та рухливість носіїв заряду [110, 112].

1.3.3. Вимоги до матеріалів для радіаційних детекторів. Детектори радіаційного випромінювання на основі монокристалів CZT

Для створення детектора з високими експлуатаційними характеристиками, задовільною спектральною роздільною здатністю та високою ефективністю підрахунку квантів радіаційного випромінювання потрібен матеріал, що має наступні характеристики: високий атомний номер (Z) для забезпечення ефективної взаємодії атомів з радіаційним випромінюванням; достатньо велика ширина ZZ та високий добуток μt для досягнення високого питомого опору та низького темнового струму

матеріалу; велика площа детектора для забезпечення взаємодії максимальної кількості падаючих квантів випромінювання з матеріалом детектора.

Властивості зарядопереносу в напівпровіднику, що виражаються як добуток рухливості та часу життя електронів та дірок ($\mu_e\tau_e$ та $\mu_h\tau_h$), є ключовими параметрами при розробці радіаційних детекторів. Напівпровідникові сполуки, зазвичай, характеризуються поганими властивостями зарядопереносу, зазвичай значення $\mu_e\tau_e$ становить близько 10^{-5} - 10^{-3} см²/В, в той же час як значення $\mu_h\tau_h$ є суттєво меншим та становить близько 10^{-6} - 10^{-4} см²/В. Низьке значення добутку рухливості та часу життя носіїв призводить до зниження дрейфової довжини пробігу носія заряду, а отже й до зменшення її відношення дрейфової довжини пробігу носія заряду до товщини детектора, що в свою чергу обмежує максимальну товщину та енергетичний діапазон детектора. Так, в напівпровідникових сполуках середня дрейфова довжина пробігу електронів та дірок становить 0,2-20 мм та 0,02-2 мм, відповідно, для типового прикладеного електричного поля 2000 В/см, що є досить низьким показником.

Причиною поганих властивостей зарядопереносу є захопленням носіїв заряду пастками. Пасткові центри переважно бувають спричинені структурними дефектами (вакансії), сторонніми домішками та нерівномірностями (дислокації, включення), тому зменшення кількості цих дефектів є необхідною умовою для покращення властивостей зарядопереносу в напівпровіднику.

CdTe є однією із напівпровідникових сполук, що достатньою мірою відповідають вимогам до матеріалів для виготовлення радіаційних детекторів. CdTe має кубічну кристалічну структуру, високі атомні номери компонент 48 (Cd) і 52 (Te) та велику ширину ЗЗ 1,46 еВ, що гарантує роботу детектора за кімнатної температури. Для CdTe характерними є погані властивості зарядоперенесення ($\mu_e\tau_e = 10^{-3}$ см²/В, $\mu_h\tau_h = 10^{-4}$ см²/В).

Критичною проблемою для детекторів на основі CdTe є їх часова нестабільність під дією опорної напруги, так званий поляризаційний ефект

[1, 113]. Під терміном «поляризація» мається на увазі будь-яка зміна в продуктивності детектора після подачі опорної напруги. Цей ефект здебільшого спричинений захопленням пастками та вивільненням носіїв заряду, що в свою чергу впливає на просторовий розподіл заряду та профіль електричного поля в детекторі. Поляризація призводить до залежного від часу зменшення швидкості підрахунку та ефективності збору заряду. Зменшення поляризаційного ефекту можливе при застосуванні високих значень опорної напруги та низьких робочих температур [1].

Сполуку CZT почали вивчати як матеріал для виготовлення детекторів радіації, що працюють за кімнатної температури, дещо пізніше, ніж CdTe. CZT має суттєві переваги над CdTe: вища енергія дефектоутворення, більша ширина ЗЗ, що в свою чергу приводить до збільшення питомого опору та меншої концентрації дислокацій, а, отже, і до меншого значення темного струму та вищої робочої температури. Головним недоліком CZT є нижче значення $\mu\tau$ носіїв заряду, в порівнянні з CdTe. Проте, основною перевагою детекторів CZT над CdTe є відсутність поляризаційного ефекту.

1.3.4. Детекторні структури на основі полікристалічних плівок CZT

У зв'язку з великою кількістю недоліків та високою вартістю виробництва якісного монокристалічного матеріалу останнім часом дослідники все більшу увагу приділяють полікристалічним плівкам CZT як перспективному матеріалу для виготовлення детекторів радіаційного випромінювання.

Найбільш широкого застосування радіаційні детектори на основі полікристалічних плівок CZT набули в сфері медичної візуалізації, де необхідне використання панельних приладів з великою площею, наприклад, радіографії та мамографії. Властивості полікристалічних плівок CZT як детекторів рентгенівського випромінювання вивчалися в роботах [12–15, 17, 102, 114].

Для виготовлення детекторів радіаційного випромінювання використовуються товсті полікристалічні плівки CZT з товщиною від 30 до 500 мкм [9, 12–18]. Створення детекторних структур на основі плівок CZT може здійснюватися як з використанням планарних контактів [115, 116], так і в сандвіч структурах типу – підкладка / нижній електричний контакт / плівка CZT / верхній електричний контакт [12, 15, 17, 57, 114]. В якості нижнього електроду часто застосовуються прозорі струмопровідні оксиди, наприклад ІТО (InSnO_2), ZnO:F , ZnO:Al , ZnO:Ga , це дозволяє вивчати фоточутливість плівок, проводячи освітлення структури з боку підкладки. Як матеріал для верхнього електроду використовують Au , Pt [102].

На рис. 1.4. представлена структура детектора радіації на основі полікристалічної плівки CZT [14]. Полікристалічна плівка CZT нанесена на підкладку, вкриту струмопровідним шаром ІТО, що виконує роль нижнього електроду. На поверхню плівки було нанесено масив верхніх електродів (Au), які були під'єднані до елементів системи збору та обробки даних (підсільний електрод, конденсатор для збору заряду, тонкоплівковий транзистор). Опорна напруга подавалася на нижній електрод, заряд знімався з верхнього електроду.

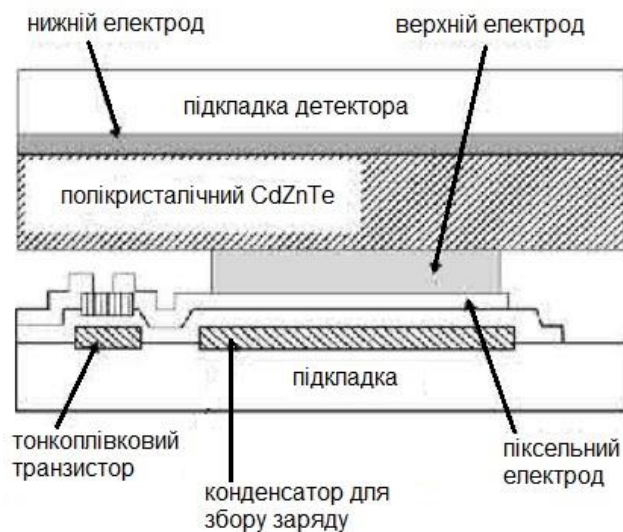


Рис. 1.4 Структура детектора радіації на основі полікристалічної плівки CZT [14]

1.3.5. Застосування полікристалічних плівок CZT для ФЕП

Однією з перспективних галузей застосування тонких полікристалічних плівок CZT є їх використання в геліоенергетиці [6–8, 109, 117], зокрема для створення верхнього поглинаючого шару в тандемних ФЕП на основі CIGS [6–8]. На рис. 1.5 представлена структура двокаскадного тандемного ФЕП, в якому верхній і нижній каскад є багат шаровими структурами та поєднані між собою шаром струмопровідного матеріалу, що є прозорим та має високу провідність.

В тандемному ФЕП матеріал з меншою шириною ЗЗ поглинає світло з більшою довжиною хвилі, а матеріал з більшою шириною ЗЗ поглинає світло з меншою довжиною хвилі, таким чином досягається збільшення сумарної ефективності структури. Основною проблемою, характерною для двокаскадних структур є те, що для досягнення максимальної ефективності перетворення фотоструми, які генеруються в обох каскадах, повинні бути близькими за значенням. Якщо ця умова не виконується, то результуючий струм буде рівним найнижчому зі струмів, що генеруються каскадами.

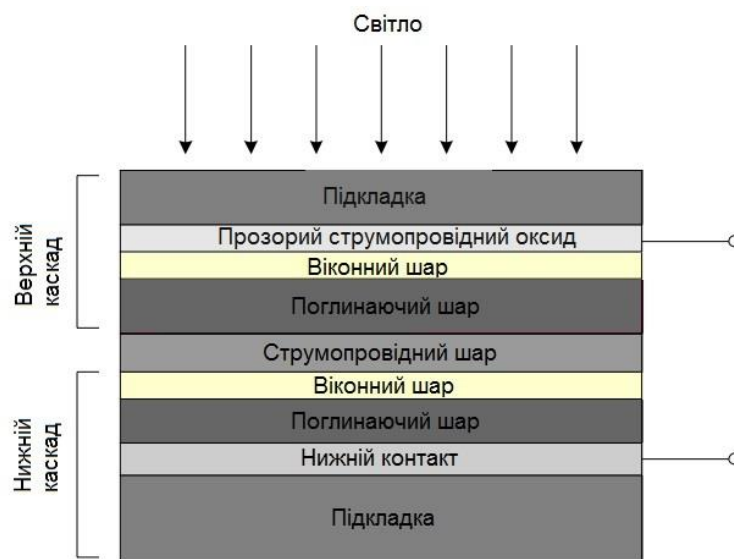


Рис. 1.5. Структура тандемного двокаскадного ФЕП

На даний час на основі плівок CIGS з шириною ЗЗ 1,1 еВ одержано ФЕП, максимальна ефективність яких складала 19%. Моделювання показало [8], що при поєднанні шару на основі CIGS з прозорим верхнім шаром ФЕП з шириною ЗЗ в діапазоні від 1,6 до 1,8 еВ [6] та близькою ефективністю, загальна ефективність тонкоплівкового тандемного ФЕП може досягати 25-30%. Як показали розрахунки, CZT з $x=0,2$ найбільше задовольняє необхідним вимогам для створення верхнього поглинаючого шару тандемного ФЕП на основі CIGS.

Висновки до розділу 1

1. Аналіз літературних даних свідчить, що плівки CZT знайшли широке застосування в оптоелектроніці та сенсоріці, зокрема як матеріал для детекторів радіаційного випромінювання та тандемних фотоелектричних перетворювачів.

2. До структурних, оптичних та електрофізичних властивостей плівок CZT, що можуть бути використані у приладових структурах, висувається ряд жорстких вимог. Вони повинні мати однофазну структуру з низьким рівнем мікрODEформацій, рівномірний розподіл елементів в об'ємі плівки, високу кристалічну якість. Як це відомо з літературного огляду, структурно досконалі шари сполуки дозволяє одержувати метод вакуумного термічного випаровування в КЗО, що зумовлено можливістю проводити процес нанесення плівок в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Проте, аналіз літератури показує, що структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CZT, одержаних вакуумними методами, вивчені недостатньо.

3. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CZT значною мірою залежать від відношення вмісту металів в твердому розчині. Проте комплексного дослідження такої залежності, зокрема для плівок одержаних методом КЗО, не проводилося.

4. Теоретичні розрахунки свідчать про переваги застосування CZT з високим вмістом цинку для виготовлення детекторів радіаційного випромінювання, проте роботи, в яких практично досліджується можливість приладового використання такого матеріалу, відсутні.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Аналіз літературних джерел дозволив сформулювати наступні напрями досліджень дисертаційної роботи:

1. Прогнозування оптимальних умов нанесення плівок CZT у КЗО шляхом термодинамічних розрахунків тисків парів компонент сполуки. Вибір способу одержаних плівок CZT;

2. Визначення вливу співвідношення вмісту металів на структурні, субструктурні та оптичні властивості плівок CZT, одержаних методом вакуумного термічного випаровування в КЗО. Для цього потрібно:

- розробити методику конденсації плівок CZT у КЗО на неорієнтованих підкладках;

- дослідити структурні, субструктурні властивості плівок в залежності від відношення вмісту металів;

- провести вивчення оптичних характеристик плівок, а саме: спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції та спектрів раманівського розсіювання;

- установити кореляцію між оптичними, структурними, субструктурними властивостями та елементним складом плівок;

3. Дослідження електрофізичних характеристик плівок CZT в залежності від елементного складу з метою визначення їх придатності для використання в якості фотодетекторів та детекторів радіаційного випромінювання.

4. Дослідження параметрів електрично активних центрів, що визначають проходження струму у матеріалі, шляхом моделювання рекомбінаційних процесів в детекторних структурах на основі плівок CZT.

Для вирішення поставлених задач були застосовані експериментальні та теоретичні методи, які наведені у цьому розділі.

2.1. Обладнання та методика одержання плівок CZT [21, 26]

Плівки твердих розчинів було нанесено у вакуумній установці ВУП–5М (ВАТ «Selmi», м. Суми), тиск залишкових газів складав не більше, ніж $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Необхідність одержання шарів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро– і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у КЗО. Даний метод дозволяє наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Одночасно можливе одержання шарів, близьких за своїм складом до стехіометричних [53]. Окрім цього, в процесі конденсації в КЗО підтримується досить високий тиск пари компонент сполук, який суттєво перевищує тиск залишкових газів в вакуумній камері, що сприяє значному зменшенню забруднення плівок атомами цих газів [118]. Даний метод був успішно використаний для вирощування плівок CdTe та ZnTe з високою кристалічною якістю [54, 119], що зумовило його вибір для вирощування плівок твердого розчину CZT.

Схема системи, що була використана для одержання плівок твердих розчинів, представлена на рис. 2.1. Основним елементом пристрою є керамічна трубка (4), в ній відбувається випаровування та перенесення пари вихідного матеріалу (10). В нижній частині випарного відсіку розташовані випарники (6, 7), які виконані у вигляді вольфрамової стрічки. Для забезпечення умов нанесення шарів, близьких до термодинамічної рівноваги, та для запобігання конденсації пари компонент халькогеніду на стінки, керамічний циліндр огорнутий нагрівальним елементом (3). Температура стінок підібрана таким чином, що конденсація матеріалу на них не відбувається. До верхньої частини керамічної трубки притискується тримач з підкладкою (2), всередині якого розташований нагрівальний елемент (1). Контроль температури випарника та підкладки виконувався за допомогою хромель–алюмелевих термопар (8, 9, 11).

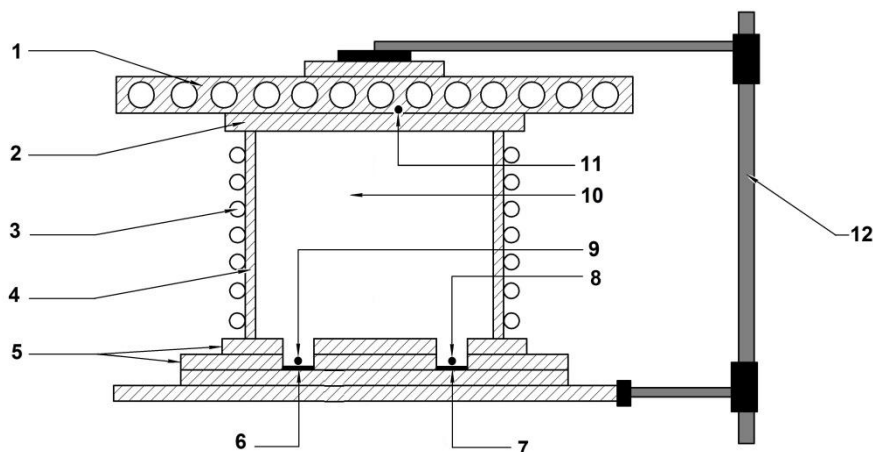
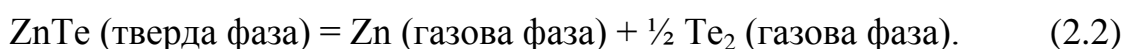
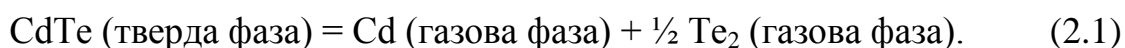


Рис. 2.1. Схема системи для вирощування плівок у КЗО: 1 – нагрівник підкладки; 2 – підкладка; 3 – нагрівач стінок; 4 – керамічна трубка; 5 – керамічні пластини; 6,7 – нагрівальні елементи випарника; 8,9,11 – термопари; 10 – випарний відсік; 12 – штатив

Пристрій для випаровування в КЗО був обладнаний двома випарниками, що дозволяло одержувати плівки CZT як шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох незалежних джерел з різною температурою, так і шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe з одного джерела.

При виборі температур випарників необхідно враховувати неконгруентність випаровування CdTe та ZnTe, у результаті чого керування тисками парів металів постає окремою задачею, яка потребує додаткових термодинамічних розрахунків.

Процес випаровування може бути описаний співвідношеннями (2.1) та (2.2) [120].



В результаті газова фаза містить як атоми металів, так і молекули телуру. Для запобігання формування вторинних фаз CdTe та ZnTe парціальні

тиски металів повинні бути близькими за величиною. У свою чергу, парціальні тиски елементів контролюються температурами випарників. Залежність «парціальний тиск – температура випарника» може бути описана за допомогою наступних термодинамічних співвідношень [120]:

$$\log P_{T_{e_2}} = -\frac{A}{T} + B, \quad (2.3)$$

$$P_{Cd(Zn)} = 2 \cdot P_{T_{e_2}}, \quad (2.4)$$

де P – тиск (атм.), A , B – коефіцієнти [121] (CdTe: $A=9761$ К, $B=6,57$; ZnTe: $A=10723$ К; $B=6,556$), T – температура (К).

Співвідношення (2.3), (2.4) були використані для прогнозування оптимальних температурних режимів випаровування CdTe та ZnTe для одержання плівок твердих розчинів CZT.

У випадку співвипаровування шихти з двох випарників температура випарника CdTe становила $T_{e(CdTe)} = 893$ К, температура випарника ZnTe – $T_{e(ZnTe)} = 993$ К, в випадку випаровування суміші шихти температура випарника становила $T_e = 973$ К. У попередніх роботах [53, 54] встановлено, що при температурах підкладки в діапазоні від 623 до 673 К одержано плівки CdTe та ZnTe найвищої кристалічної якості. Враховуючи це, в даній роботі температура підкладки становила $T_s = 673$ К для усіх випадків одержання зразків.

Загальна маса порошку, що випаровувався, складала 100 мг, з метою одержання плівок CZT з різною концентрацією цинку відношення M_R маси шихти CdTe до ZnTe змінювалося від 20 до 0.4 (таблиця 2.1).

Час конденсації шарів становив $t = 30$ хв. Після закінчення процесу конденсації всі нагрівачі вимикалися. Охолодження плівок до кімнатної температури проводилося у вакуумі. Плівки твердого розчину CZT наносилися на неорієнтуючі підкладки зі скла з нанесеним шаром ІТО або Мо.

Таблиця 2.1

Відношення маси шихти CdTe до ZnTe для одержання плівок CZT

Зразок	M_R
Випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe з 1 випарника	
CZT.A1	20
CZT.A2	9
CZT.A3	2,3
CZT.A4	1
CZT.A5	0,4
Співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з 2 випарників	
CZT.B1	8
CZT.B2	4
CZT.B3	3
CZT.B4	2

2.2. Методика дослідження морфології поверхні зразків та їх елементного складу [21]

Морфологія поверхні плівок CZT досліджувалась за допомогою скануючого електронного мікроскопу (PEM-102E та PEM-100). Механізм росту і товщина (l) плівок CZT визначалися методом фрактографії. Середній розмір зерен (D) у плівках CZT розраховувався методом Джефріса [122] за формулою:

$$D = k_0 \sqrt{S/M^{-2}n_z}, \quad (2.5)$$

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

Елементний склад плівок визначався методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (РМА). Розрахунок концентрації проводився за результатами вимірювань не менше ніж у п'яти точках на поверхні зразка з подальшим визначенням середнього значення. Перехід від масової концентрації до атомної виконувався в використанні наступного співвідношення [123]:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.6)$$

де A_i – атомна вага i - го елемента ($A_{Cd} = 112,41$; $A_{Zn} = 65,39$; $A_{Te} = 127,6$);
 C_i – концентрації (атомні та масові) i - го елемента.

Стохіометричний коефіцієнт x визначався як відношення атомної концентрації цинку до суми атомних концентрацій цинку та кадмію:

$$x = \frac{C_{Zn}(\% \text{ ат})}{C_{Zn}(\% \text{ ат}) + C_{Cd}(\% \text{ ат})}. \quad (2.7)$$

Аналіз елементного складу плівок також проведено з використанням рентгенівського характеристичного випромінювання (РВП), індукованого протонним пучком [124]. Вимірювання проводилися на електростатичному прискорювачі «Сокіл» (ІПФ НАН України, м. Суми), енергія пучка протонів складала близько 2 МеВ [125]. Сумарні спектри знімалися від декількох областей поверхні зразків, поточкове сканування проводилося з використанням мікропучка (μ -РВП). Розмір ділянки плівки, що сканувалася, складав 200×200 мкм. Поперечний розмір зонда становив 4×4 мкм², заряд $Q = 4 \times 10^{-10}$ Кл/піксель, растр 50×50 пікселів, крок сканування 4 мкм, енергія протонів $E_p = 1,5$ МеВ. Тут під пікселем розуміється стаціонарне положення зонда під час дискретного сканування.

Камера взаємодії пучка з мішенню була обладнана двохкоординатним гоніометром, що дозволяло переміщувати мішень з кроком 1 мкм по горизонталі та 5 мкм по вертикалі. Для спостереження за положенням та розміром пучка при юстуванні зондувальної системи і фокусуванні пучка використовувалася відеокамера з макрооб'єктивом. Це давало можливість направляти пучок протонів на вибрану область з високою точністю (~ 2 мкм). У результаті були одержані карти розподілу елементів твердого розчину за

площею зразків і визначено елементний склад конденсатів в кількох областях плівок. Обробка спектрів РВІП проводилася з використанням програми GUPIX [126].

2.3. Методика рентгеноструктурних досліджень [21, 22, 26]

Дослідження структури плівок були виконані на рентгенівських дифрактометрах ДРОН 4-07 (ІПФ НАН України) та Rigaku Ultima+ (Ризький технічний університет, м. Рига, Латвія) у Ni-фільтрованому K_{α} випромінюванні мідного анода ($\lambda = 0,15406$ nm) при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При зніманні спектрів проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Одержані дифрактограми нормувалися на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [127].

Розрахунок сталих ґратки a кубічної фази проводився по положенню $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступного співвідношення:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.8)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методу Нельсона – Рілі у відповідності з методикою [128]. При цьому будувалися залежності $a - 1/2\cos^2\theta(1/\sin(\theta)+1/\theta)$.

Для визначення вмісту цинку використано закон Веґарда [30, 31], який описує залежність між вмістом цинку та параметром кристалічної ґратки матеріалу (рівн. 1.1).

Визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у плівках досліджених матеріалів проводилось рентгенографічно за напівшириною дифракційних ліній.

У випадку плівок з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційного піку (111) кубічної фази.

Середній розмір ОКР L визначався за формулою Шерера [54]:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} , \quad (2.9)$$

де k – коефіцієнт, який залежить від форми зерна ($k = 0,9$);

β – фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Рівень мікродеформацій ε у плівках був розрахований з використанням виразу [129]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \operatorname{tg} \theta} . \quad (2.10)$$

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: згладжування, вилучення фону, розділення K_{α} дублету – виконано з використанням програмного забезпечення дифрактометра, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN.

2.4. Методика дослідження раманівських спектрів [23, 26]. Методика дослідження спектрів ФЛ [25, 26]

Вимірювання раманівських спектрів твердих розчинів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 за кімнатної температури (297 К). Дослідження проводилися з використання трьох лазерів з різною довжиною хвилі збуджувального випромінювання, а саме аргонного ($\lambda =$

514,5 нм), гелій-неонового ($\lambda = 633$ нм) та напівпровідникового ($\lambda = 785$ нм). Вихідний сигнал розсіяння детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію. Потужність збуджувального випромінювання складала 25 мВт, 12,5 мВт та 300 мВт для зеленого аргонного, червоного гелій-неонового та інфрачервоного напівпровідникового лазерів відповідно.

Вимірювання спектрів ФЛ були виконані з використанням стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором з фокальною довжиною $\lambda = 1\text{--}m$. Як джерело збуджувального випромінювання використовувався твердотільний лазер з довжиною хвилі 457 нм (2,71 еВ) та накачкою з використанням CW діоду. Інтенсивність збудження при вимірюваннях зменшувалась до 9 Вт/см^2 шляхом використання нейтральних скляних фільтрів. Спектри люмінесценції були одержані за допомогою вискоефективного фотопомножувача з термоелектричним охолодженням, що працював і режимі підрахунку фотонів. Температура зразка могла змінюватися в діапазоні від 300 К до 3,6 К з використанням гелієвого кріостату замкненого циклу.

2.5. Методика електровимірювань [24]

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

Вимірювання ВАХ проводилося в структурах типу «сендвич», в окремих випадках використовувалися планарні структури.

В якості нижнього струмознімального контакту використовувався прозорий струмопровідний оксид ІТО, яким були вкриті скляні підкладки. Верхніми струмознімальними контактами слугували плівкові електроди з Au, одержані методом вакуумного термічного випаровування з використанням

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

Вимірювання світлових ВАХ проводилося під дією збуджувального випромінювання білого світлодіода. Потужність випромінювання світлодіода складала $0,091$ Вт/см². Використання прозорого струмопровідного оксиду в якості нижнього електрода дозволило проводити освітлення сандвіч-структури знизу [4, 57], збільшуючи активну площу зразка.

Електровимірювання проводилися за стандартною методикою [130, 131] з використанням комплексу апаратури, блок-схема якого представлена на рис. 2.2 а.

Схема електровимірювань представлена на рис. 2.2 а. Опорна напруга, що була прикладена до зразка, подавалася від джерела стабілізованої напруги з цифровим регулюванням, що забезпечувало можливість плавної зміни напруги з точністю $0,05$ В в діапазоні $U = (0 - 100)$ В. Сила струму, що протікав через зразок, в інтервалі $I = (10^{-9} - 10^{-5})$ А вимірювалася цифровим приладом Tektronix DMM4020. Значення напруги на зразку визначалося за допомогою вольтметра UNI-T UT-170В.

Схема дослідження часових характеристик фотовідклику, представлена на рис. 2.2. Дослідження проводилися з використанням пульсуючого світла білого світлодіода, на який подавалися прямокутні імпульси струму з частотою 3 Гц. До верхнього електрода детектора була прикладена опорна напруга 100 В, сигнал знімався з нижнього електрода. Підсилений в 50 разів сигнал реєструвався за допомогою цифрового осцилографа Siglent SDS2302. Час відклику підсилювача складав $2,5$ нс, час відклику світлодіода – $0,20$ мкс. Значення опорної напруги підбиралося експериментально з умови необхідності забезпечення найвищого відношення сигнал/шум вимірюваного сигналу.

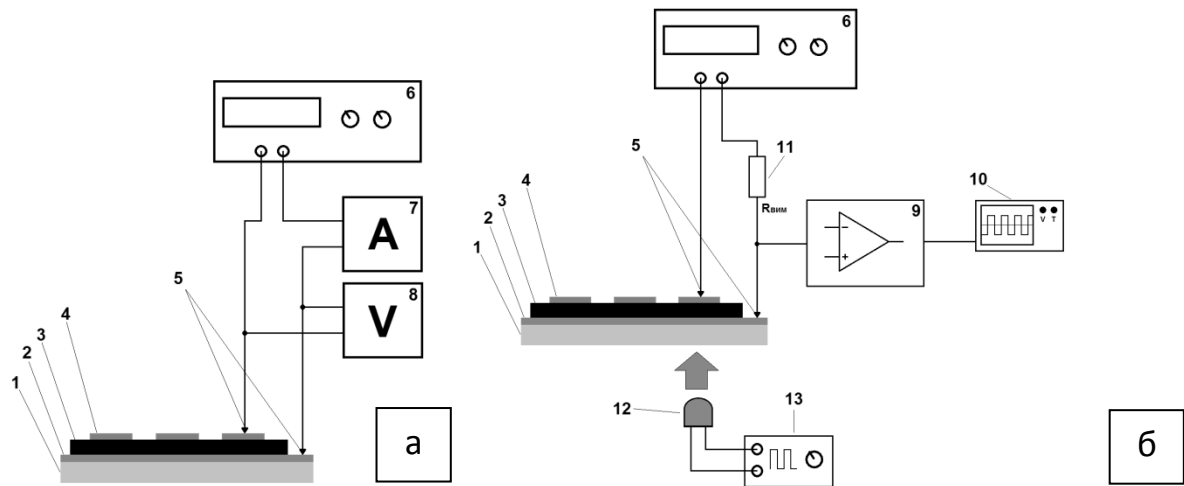


Рис. 2.2. Схема електровимірювання (а), що використовувалася при дослідженні ВАХ напівпровідникових плівок, та схема дослідження часових характеристик фотовідклику (б): 1 – підкладка зі скла; 2 – прозоре струмопровідне покриття (нижній контакт ІТО); 3 – плівка CZT; 4 – верхній струмознімальний контакт (Au); 5 – електроди; 6 – джерело стабілізованої напруги; 7 – амперметр; 8 – вольтметр; 9 – підсилювач сигналу; 10 – цифровий осцилограф; 11 – датчик напруги (резистор); 12 – світлодіод; 13 – генератор прямокутних імпульсів

2.6. Методика дослідження чутливості детекторів до жорсткого радіаційного випромінювання

Вимірювання чутливості плівок CZT до жорсткого радіаційного випромінювання проводилося при випромінюванні рентгенівської трубки ІМА2-150Д (довжина хвилі випромінювання $\lambda(W K\alpha) = 0,0209$ нм, енергія випромінювання 59,32 кеВ). Напруга на трубці складала 150 кВ, доза радіаційного випромінювання складала 300 мР/сек. Час експозиції радіаційного випромінювання для всіх вимірювань складав 5 секунд.

Струм детектора реєструвався за допомогою цифрового приладу Tektronix DMM4020. Вимірювання чутливості детектора до жорсткого радіаційного випромінювання проводилися при прикладеній напрузі 100 В.

2.7. Методика моделювання рекомбінаційних процесів в детекторних структурах на основі плівок CZT [24]

Першим розглядається випадок, коли в напівпровіднику існує один домінуючий тип пасток, на яких відбувається рекомбінація згенерованих світлом дірок. Параметри цих пасток є наступними: концентрація p_b , енергія залягання E_r та переріз захоплення дірки S_p . В процесі рекомбінації концентрація вільних носіїв заряду $p(t)$ в момент часу t визначається експоненціальною функцією [132]

$$p(t) = p_0 \cdot \exp(-t/\tau_{ht}), \quad (2.11)$$

де p_0 – стаціонарна концентрація нерівноважних носіїв заряду;

τ_{ht} – час рекомбінації після вимкнення збуджувального випромінювання. Дані параметри визначаються відношеннями

$$p_0 = p_{i0} \cdot q \cdot I_L \cdot \tau_{hdt} \quad , \quad (2.12)$$

$$\tau_{ht} = \frac{1}{v \cdot S_p \cdot (p_i + p_0 + N_{vi})} \quad , \quad (2.13)$$

де τ_{hdt} – час релаксації фотоструму після увімкнення збуджувального випромінювання,

q – переріз захоплення фотона,

I_L – інтенсивність збуджувального світлового потоку,

v – теплова швидкість дірки,

p_0 – рівноважна концентрація вільних дірок,

p_{i0} – рівноважна концентрація захоплених пастками дірок,

N_{vi} – концентрація заповнених пасток з енергією залягання E_r .

Параметри τ_{hdt} та N_{vi} визначаються відношеннями

$$\tau_{hdt} = \frac{1}{q \cdot I_L + v \cdot S_p \cdot (p_i + p_0 + N_{vi})}, \quad (2.14)$$

$$N_{vi} = N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right), \quad (2.15)$$

де N_v – ефективна густина станів в валентній зоні;

k - стала Больцмана;

T – температура.

В результаті підстановки рівнянь (2.12 – 2.15) в співвідношення (2.11) воно набуває вигляду:

$$p(t) = \frac{p_{i0}}{1 + \frac{v \cdot S_p}{q \cdot I_L} \left(p_i + p_0 + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right) \right)} \cdot \exp\left(-t \cdot v \cdot S_p \cdot \left(p_i + p_0 + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_r}{kT}\right) \right)\right). \quad (2.16)$$

Рівняння (2.16) є моделлю часової залежності концентрації вільних носіїв заряду після вимкнення збуджувального випромінювання.

У випадку, коли рекомбінація вільних дірок відбувається з участю двох різних типів пасток, кінетику рекомбінації можна описати сумою двох експонент:

$$\begin{aligned} p(t) = p_1(t) + p_2(t) &= p_{0(1)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{(1)}}\right) + p_{0(2)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{(2)}}\right) = \quad (2.17) \\ &= \frac{p_{i0(1)}}{1 + \frac{v \cdot S_{p(1)}}{q \cdot I_L} \left(p_{i(1)} + p_{0(1)} + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_{r(1)}}{kT}\right) \right)} \cdot \exp\left(-t \cdot v \cdot S_{p(1)} \cdot \left(p_{i(1)} + p_{0(1)} + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_{r(1)}}{kT}\right) \right)\right) + \\ &+ \frac{p_{i0(2)}}{1 + \frac{v \cdot S_{p(2)}}{q \cdot I_L} \left(p_{i(2)} + p_{0(2)} + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_{r(2)}}{kT}\right) \right)} \cdot \exp\left(-t \cdot v \cdot S_{p(2)} \cdot \left(p_{i(2)} + p_{0(2)} + N_v \cdot \exp\left(\frac{-E_{r(2)}}{kT}\right) \right)\right), \end{aligned}$$

де складові $p_1(t)$ та $p_2(t)$ відповідають процесам рекомбінації на локалізованих центрах першого і другого типів, відповідно.

Параметри пасток p_i , S_p та E_r та значення p_0 та p_{i0} визначають форму часової залежності концентрації нерівноважних носіїв заряду. В даному дослідженні ці значення є невідомими, однак їх оптимальні величини можуть

бути підібрані з діапазону допустимих значень, який визначено з літературних даних. З цією метою експериментальні криві часової залежності концентрації вільних носіїв заряду були апроксимовані функціями (2.16) та (2.17) з використанням модифікованого методу найменших квадратів, а саме алгоритму Левенберга – Марквардта [133]. Для визначення якості підбору вказаних параметрів проводився розрахунок скоригованого коефіцієнту детермінації $Adj.R^2$, що є критерієм співпадання між експериментальними даними, одержаними для зразків CZT, та результатами, одержаними із застосуванням запропонованої моделі.

Висновки до розділу 2

1. У відповідності до мети дисертаційної роботи, для нанесення плівок CZT був використаний метод вакуумного термічного випаровування у КЗО. Даний метод був успішно застосований в попередніх роботах для одержання двокомпонентних сполук CdTe та ZnTe, він забезпечує високу кристалічну якість плівок, їх хімічну чистоту та склад близький до стехіометричного.

2. Для дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних властивостей плівок використовувались наступні методи:

- скануюча електронна мікроскопія (визначення морфології поверхні, механізмів росту, середнього розміру кристалітів та товщини плівок);

- рентгенівська дифрактометрія (дослідження структурно-фазового стану плівок, розрахунок розміру ОКР та рівня мікродеформацій).

3. Для вивчення елементного складу, стехіометрії плівок з різною концентрацією цинку використовувались:

- енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія;

- аналіз рентгенівського характеристичного випромінювання, індукованого протонним пучком.

4. Оптичні властивості плівок CZT визначалися методами раманівської спектроскопії та низькотемпературної фотолюмінесценції.

5. Вивчення електричних властивостей проводилося шляхом аналізу темнових і світлових вольт-амперних характеристик та часових характеристик фотовідклику.

6. Дослідження параметрів пасткових центрів, що визначають рекомбінаційні процеси в матеріалі, проводилося шляхом моделювання рекомбінаційних процесів в детекторних структурах на основі плівок CZT.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CZT, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО ТЕРМІЧНОГО ВИПАРОВУВАННЯ У КЗО

3.1. Прогнозування оптимальних умов одержання плівок CZT [21]

З літературних даних відомо, що морфологія поверхні, структурні, оптичні, електрофізичні властивості та стехіометрія плівок CZT [60], як і плівок чистих CdTe та ZnTe [54, 119], в значній мірі залежать від фізико-технологічних параметрів їх конденсації. Найбільш вагомими з цих параметрів є температури випаровування T_e та осадження T_s . З метою встановлення оптимальних режимів вирощування плівок CZT проведено визначення температур випаровування шихти CdTe та ZnTe, які забезпечують оптимальні умови для одержання плівок CZT співвипаровування у КЗО, а також проведено вибір відповідної температури підкладки.

Як показали попередні дослідження, оптимальні температури для нанесення плівок CdTe та ZnTe наступні: температура випарника CdTe $T_{e(\text{CdTe})} = 893$ К та температура підкладки $T_{s(\text{CdTe})} = 623$ К [53, 54], температура випарника ZnTe $T_{e(\text{ZnTe})} = 993$ К [54] та температура підкладки $T_{s(\text{ZnTe})} = 693$ К. Такі температурні режими дозволяють одержати високотекстуровані однофазні плівки сполук CdTe та ZnTe з малою концентрацією дефектів пакування та дислокацій в об'ємі стовпчастих зерен, низьким рівнем мікродеформацій, придатні для приладового використання [100].

Елементний склад плівок CZT може контролюватись температурою випаровування вихідного матеріалу, яка безпосередньо впливає на значення парціальних тисків компонент сполуки у КЗО. Тому необхідно провести термодинамічні розрахунки температур випаровування при яких значення парціальних тисків металів будуть близькими, що зменшить вірогідність утворення вторинних фаз у плівці. Крім того, при одержанні шарів CZT

температури випарників та підкладки мають бути близькими до оптимальних значень, визначених для чистих CdTe та ZnTe, що є важливою умовою одержання плівок високої кристалічної якості.

Відомо, що сполуки A_2B_6 випаровуються неконгруентно, тобто з дисоціацією [120]. Результати розрахунків температурних залежностей парціальних тисків компонент Cd та Zn, за формулами (2.3) та (2.4), утворених при випаровуванні CdTe та ZnTe наведені на Рис. 3.1. З використанням цих залежностей можна знайти температури випаровування CdTe та ZnTe, при яких парціальні тиски Cd та Zn приблизно рівні.

З Рис. 3.1 видно, що парціальні тиски Cd і Zn близькі та приймають значення $P \sim 4$ Па при температурах випарників CdTe та ZnTe відповідно 893 та 983 К. У випадку CdTe така температура є ідентичною до оптимальної температури для одержання плівок чистого CdTe ($T_{e(\text{CdTe})} = 893$ К), тоді як у випадку ZnTe ($T_{e(\text{ZnTe})} = 993$ К) є дещо меншою. Оскільки нами було встановлено, що температура випарника ZnTe у випадку одержання чистого матеріалу та у випадку нанесення плівок CZT майже однакова, то, очевидно, що оптимальна температура підкладки $T_{s(\text{ZnTe})} = 693$ К також може бути використана при одержанні шарів твердого розчину.

Таким чином, розраховані температури випарників можуть бути використані для одержання плівок CZT співвипаровуванням бінарних сполук забезпечуючи з одного боку близькість парціальних тисків компонент, а з іншого боку можна очікувати, що конденсація шарів буде проходити при оптимальних термодинамічних умовах за аналогією з одержанням плівок CdTe та ZnTe.

У випадку нанесення плівок з суміші шихти CdTe та ZnTe температура випаровування була визначена як середня між температурами випарників CdTe та ZnTe при співвипаровуванні, а саме 973 К. При цьому можна спрогнозувати, що значення парціальних тисків компонент для випадків співвипаровування та випаровування суміші не будуть значно відрізнятись тому за оптимальну температуру підкладки можна також прийняти $T_{s(\text{ZnTe})} = 693$ К.

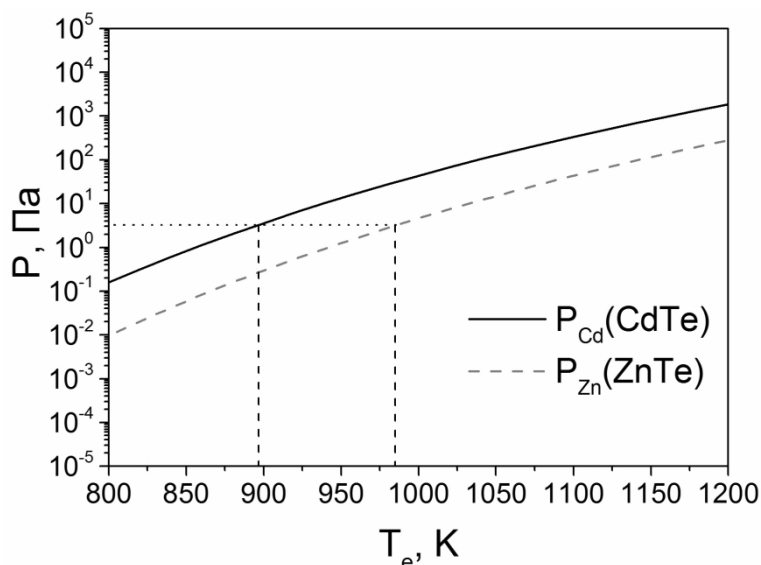


Рис. 3.1. Залежність парціальних тисків Cd, Zn від температури випарника. Штриховані лінії показують температури, при яких парціальні тиски Cd над CdTe (суцільна лінія) та Zn над ZnTe (пунктирна лінія) рівні

3.2. Елементний склад та морфологія поверхні плівок CZT [22–26]

З метою оцінки елементного складу плівок CZT проведено їх дослідження методом рентгенівського мікроаналізу (РМА). Типові РМА спектри від зразків CZT наведені на рис. 3.2. Аналіз показав, що до складу одержаних плівок входять лише компоненти твердого розчину – Cd, Zn, Te, сторонні елементи не були виявлені. Одержані спектри у подальшому були використані нами для визначення атомних концентрацій компонент сполуки за формулою (2.6), та відповідно значень x , ці результати наведені у табл. 3.1. Як і очікувалося, при підвищенні масової частки ZnTe відносно CdTe у вихідному матеріалі, збільшувалося і значення x в одержаних плівках CZT.

З аналізу літературних даних відомо [60], що при сталих умовах вирощування плівок, морфологія поверхні, структурні, оптичні, електрофізичні властивості та стехіометрія плівок CZT переважно залежать від відношення вмісту металів. Тому у цьому розділі та у подальшому будемо розглядати вплив саме цього параметру на фізичні характеристики плівок CZT одержаних у КЗО.

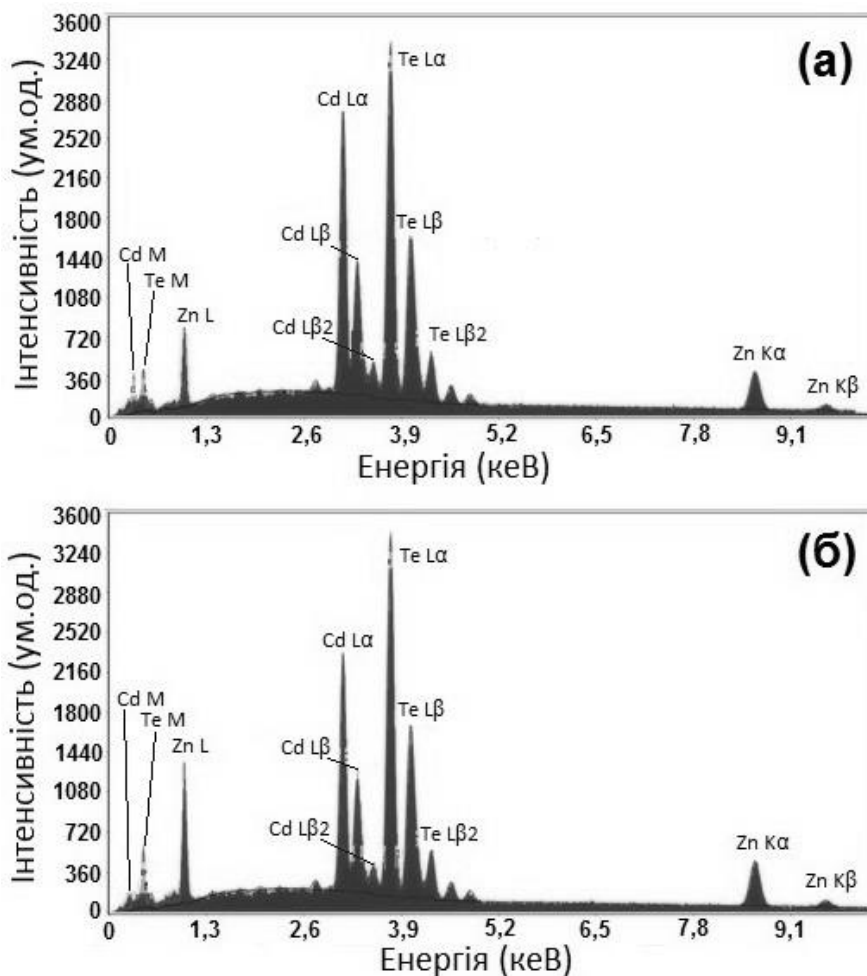


Рис. 3.2. Фрагменти характеристичних рентгенівських спектрів від плівок CZT: CZT.B2 (а), CZT.B4 (б)

Таблиця 3.1

Результати дослідження елементного складу плівок CZT

Зразок	C_{Zn} , wt. %	C_{Cd} , wt. %	C_{Te} , wt. %	C_{Zn} , at. %	C_{Cd} , at. %	C_{Te} , at. %	x
Випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe з 1 випарника							
CZT.A1	2,98	45,04	51,58	5,35	47,11	47,53	0,10
CZT.A2	12,75	34,77	52,48	21,29	33,79	44,92	0,39
CZT.A3	16,01	29,72	54,27	26,20	28,29	45,51	0,48
CZT.A4	21,78	21,04	57,18	34,40	19,33	46,28	0,64
CZT.A5	28,11	13,60	58,28	42,67	12,01	45,33	0,78
Співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з 2 випарників							
CZT.B1	3,71	39,27	57,03	6,65	40,96	52,40	0,14
CZT.B2	14,06	26,67	59,27	23,46	25,88	50,67	0,48
CZT.B3	17,36	22,44	60,20	28,34	21,31	50,36	0,57
CZT.B4	18,02	21,45	60,53	29,29	20,28	50,43	0,59

Дослідження морфології поверхні та структури конденсатів показали, що плівки CZT були полікристалічними, однорідними за площею і мали добру адгезію до підкладки. Подібно до механізму росту сполук CdTe та ZnTe [100, 134] для плівок CZT спостерігався стовпчастий механізм росту (рис. 3.3). Товщина плівок, одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників складала близько 30 мкм; товщина плівок, нанесених шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe складала близько 70 мкм.

На рис. 3.4 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CZT, одержаних шляхом випаровування шихти CdTe та ZnTe з двох незалежних випарників. Як видно з рисунку, вміст цинку здійснює значний вплив на морфологію поверхні шарів. Плівки з низьким вмістом цинку ($x < 0,5$) мають зерна однорідної форми з чітко вираженими межами, їх середній розмір в площині плівок становить $D = 8$ мкм. Зі зростанням вмісту цинку до $x \sim 0,5$ середній розмір зерен зменшується до $D = 5$ мкм, а їх форма стає неоднорідною. Найбільш значна деградація структури плівок CZT спостерігається при $x > 0,5$.

Аналогічний вплив вміст цинку здійснює і на морфологію поверхні плівок CZT, одержаних шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe (рис. 3.5). Зокрема, в плівках з $x < 0,4$ розмір зерна складав $D = 20$ мкм. Зі зростанням вмісту цинку до $x \sim (0,5-0,6)$ середній розмір зерна зменшується до значення $D = 8$ мкм, при цьому вони набувають неоднорідної форми. Подальше зростання вмісту цинку до $x \sim 0,8$ в плівках приводить до поліпшення морфології поверхні, а саме зерна набувають однорідної форми, проте їх середній розмір є меншим, ніж в плівках з низьким вмістом цинку, а саме $D = 3,5$ мкм.

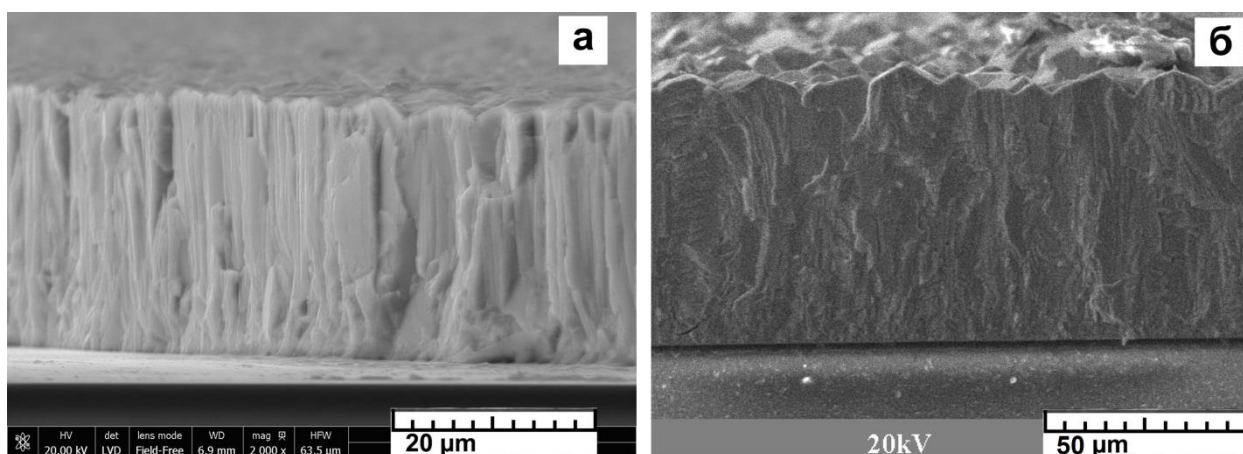


Рис. 3.3. Електронно-мікроскопічні знімки відколу плівок одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників (а) та одержаних шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe (б)

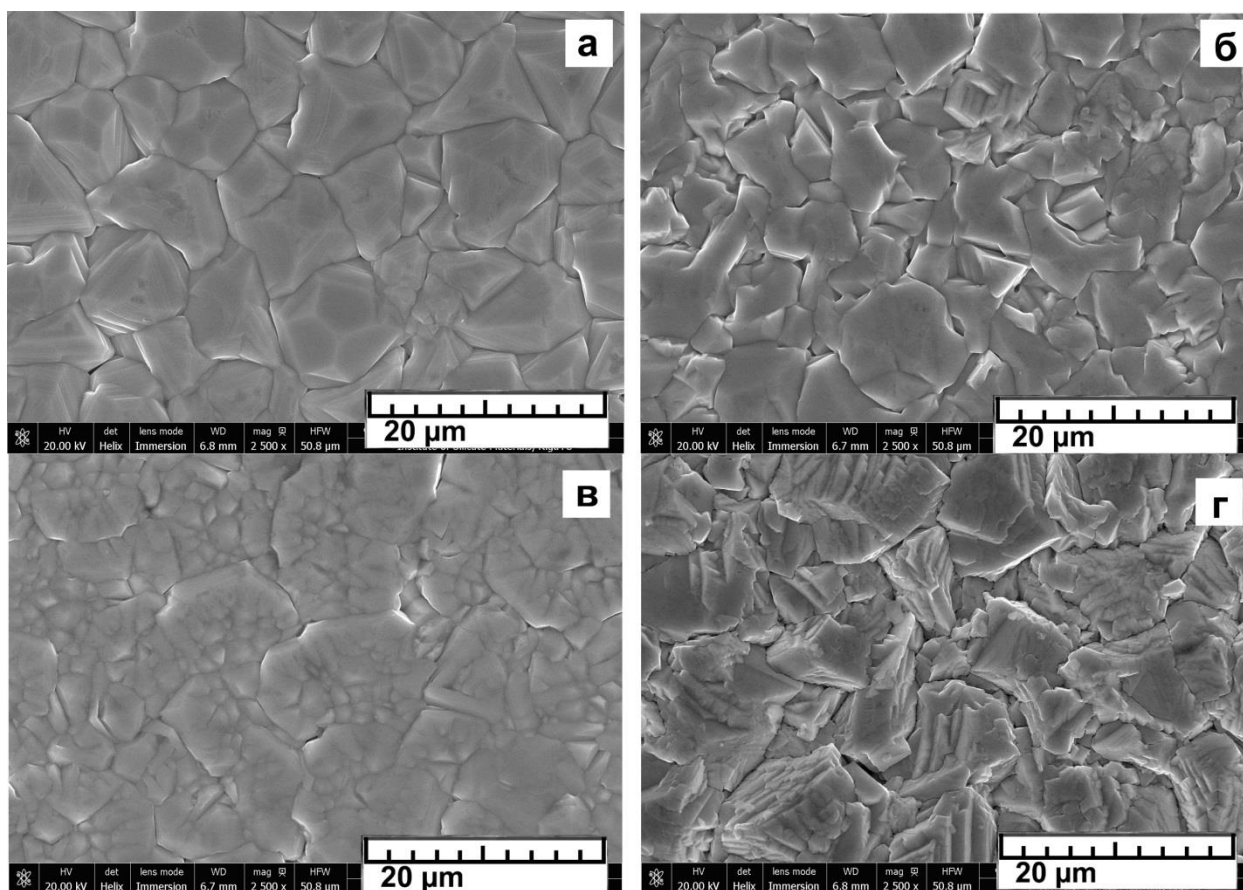


Рис. 3.4. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок, одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників, з вмістом цинку: $x = 0,14$ (а); $x = 0,48$ (б); $x = 0,57$ (в); $x = 0,59$ (г)

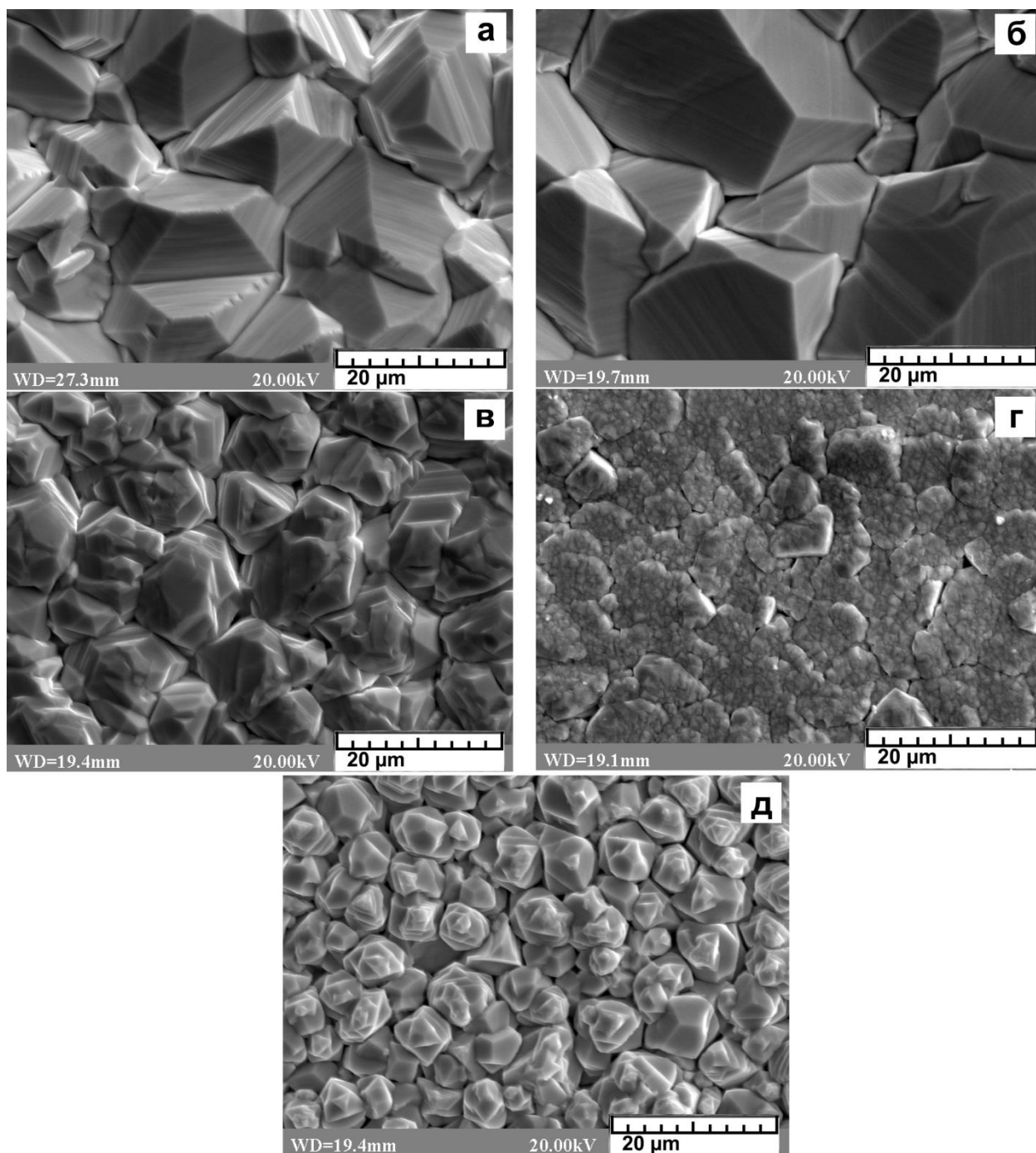


Рис. 3.5. Електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок, одержаних шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe, з вмістом цинку: $x = 0,10$ (а); $x = 0,39$ (б); $x = 0,48$ (в); $x = 0,64$ (г); $x = 0,78$ (д)

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

1) деформацією кристалічної ґратки матеріалу аналогічно монокристам CZT [19, 20];

2) впливом умов вирощування на властивості плівок CZT. Це можна пояснити тим, що вибрані режими вирощування досліджених шарів є більш рівноважними для одержання плівок з низьким вмістом цинку, ніж для плівок з високим вмістом цинку.

Для зразків, одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників, визначальним чинником є різниця між температурами випарників та підкладки $\Delta T = T_e - T_s$, що становить 493 К та 593 К для CdTe та ZnTe відповідно.

У випадку шарів CZT, вирощених шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe, це може бути пояснено тим, що температура сублімації ZnTe вища, ніж температура сублімації CdTe. Тому збільшення вмісту цинку в суміші шихти призводить до зниження тиску пари над випарником та підкладкою. Таким чином, рівень насичення пари в КЗО зменшується зі збільшенням кількості цинку в суміші шихти, що в свою чергу призводить до погіршення якості структури та морфології поверхні плівок.

3.3. Структурні та субструктурні властивості плівок CZT [22–26]

Дифрактограми від плівок CZT, одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників та шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe представлені на рисунках 3.6 та 3.7, відповідно. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбивання від кристалографічних площин (111), (220), (311), (400), (422), (511) кубічної фази сфалериту. При цьому домінуючими за інтенсивністю є піки (111), що свідчить про наявність у плівках яскраво вираженої текстури росту [111].

Піків сторонніх сполук та сторонніх фаз у плівках, наприклад, від гексагональної фази CZT виявлено не було.

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

На дифрактограмах від плівок з $x > 0,5$, одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників, було виявлене розділення піків, що свідчить про нерівномірність розподілу цинку в об'ємі плівок та утворення шарів твердого розчину з різним вмістом цинку. З метою ідентифікації цих твердих розчинів проведено розділення та симуляцію піків, при цьому розрахунок параметрів кристалічної ґратки та субструктурних параметрів проводився для складової, що відповідає шару CZT з найвищим вмістом цинку. В усіх інших випадках дифракційні піки були гострими та мали симетричну форму, що свідчить про рівномірність розподілу атомів цинку за об'ємом плівок.

Значення параметру кристалічної ґратки плівок твердого розчину розраховані як за положенням піку (111) на дифрактограмах, так і в подальшому уточнені за методом Нельсона – Рілі. Результати розрахунків наведені в таблиці 3.2. Як видно з таблиці, параметр ґратки CZT зменшується зі збільшенням вмісту цинку, що співпадає з літературними даними.

Уточнені значення параметру кристалічної ґратки були використані для подальшого визначення вмісту цинку за законом Вегарда, який описує залежність між значенням x та параметром ґратки матеріалу. Як значення параметрів кристалічної ґратки чистих сполук використовувалися довідникові дані для монокристалів CdTe [JCPDS № 15-0770] та ZnTe [JCPDS № 15-0746].

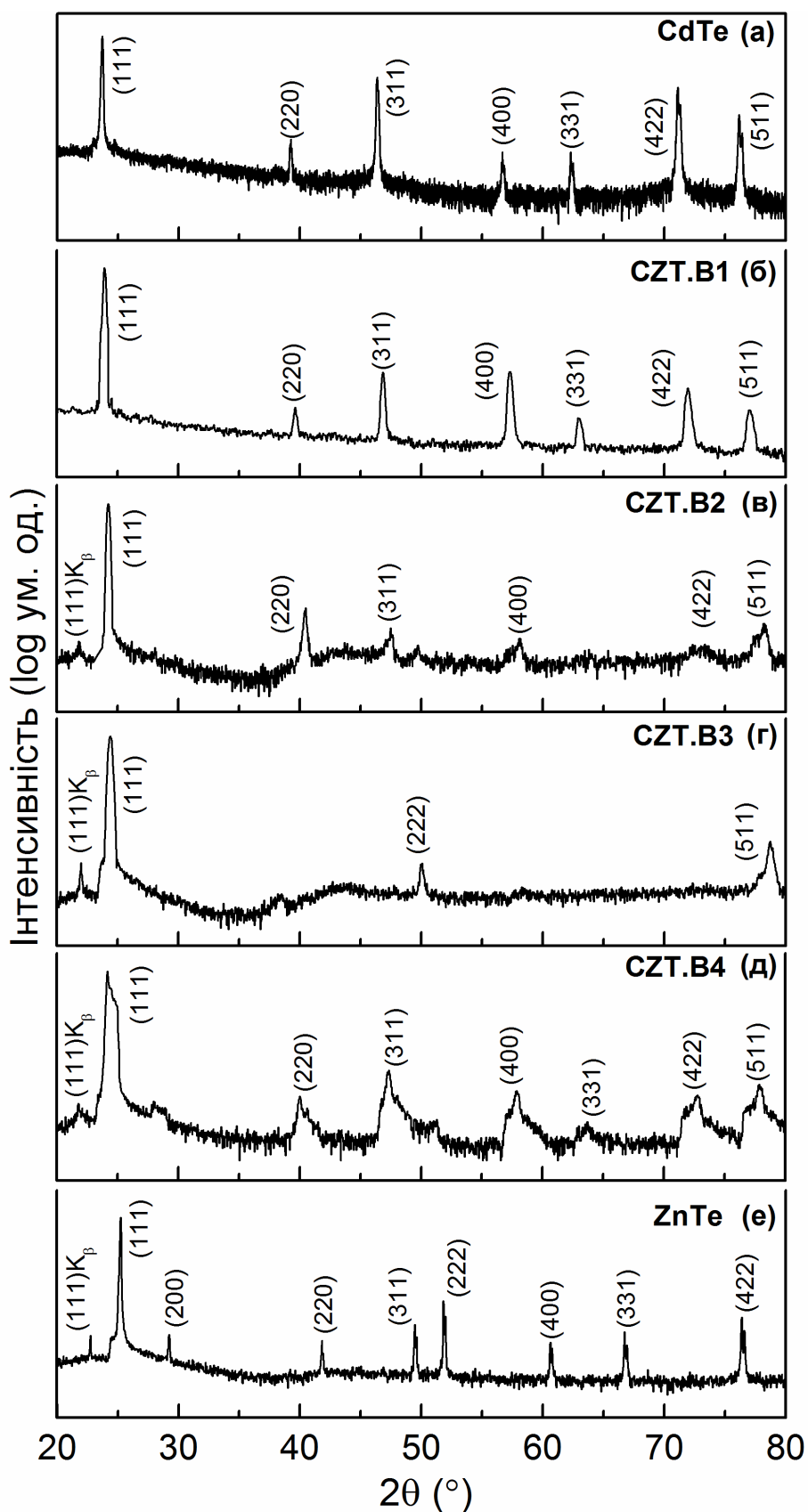


Рис. 3.6. Дифрактограми від плівок CZT, одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників

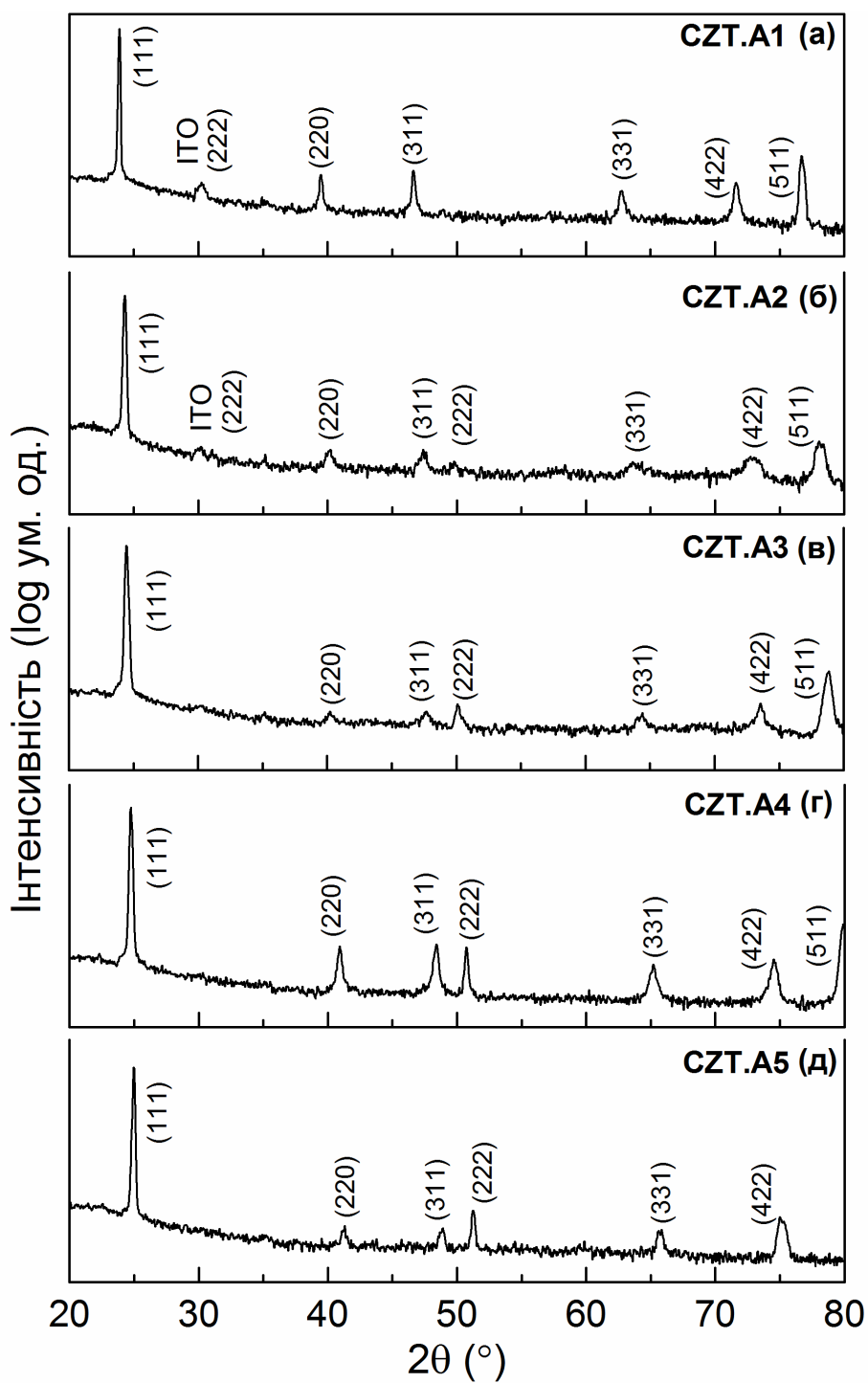


Рис. 3.7. Дифрактограми від плівок CZT, одержаних шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe

Таблиця 3.2

Структурні та субструктурні властивості плівок CZT

Зразок	x (РМА)	a (111), нм	x (111)	a (Нельсон- Рілі), нм	x (Нельсон- Рілі)	Напівшир. (111), град.	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
Випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe з 1 випарника								
CZT.A1	0,10	0,64521	0,08	0,64483	0,09	0,150	65	2,8
CZT.A2	0,39	0,63474	0,36	0,63623	0,31	0,208	46	4,0
CZT.A3	0,48	0,63065	0,47	0,63048	0,46	0,231	41	4,4
CZT.A4	0,64	0,62262	0,68	0,62323	0,65	0,184	52	3,4
CZT.A5	0,78	0,61771	0,81	0,61845	0,77	0,179	54	3,2
Співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з 2 випарників								
CZT.B1	0,14	0,64415	0,10	0,64196	0,16	0,201	48	3,9
CZT.B2	0,48	0,63590	0,32	0,63276	0,40	0,285	33	5,5
CZT.B3	0,57	0,63161	0,44	0,63037	0,46	0,370	25	7,2
CZT.B4	0,59	0,62322	0,67	-	-	0,682	13	13,3

Як видно з таблиці 3.2, значення x , одержані методом РМА та розраховані за параметром кристалічної ґратки, дещо відрізняються. Це може бути спричинене деякою неоднорідністю розподілу цинку за товщиною плівок, оскільки метод РСА дає інтегральну інформацію про концентрацію цинку в плівці CZT, в той час як метод РМА обмежується глибиною проникнення пучка електронів, що зазвичай становить кілька мікрон [135]. Іншою причиною невідповідності результатів може бути вплив рельєфу неполірованої поверхні плівок на похибку у вимірюваннях, за літературними даними вона може сягати 5% [135]. Тому для подальшого вивчення впливу концентрації цинку на властивості плівок CZT використовуються значення x , одержані за даними РСА.

Визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікрореформацій ε у плівках CZT проводилося за напівшириною дифракційного піку (111) кубічної фази, відповідні результати розрахунків представлені в таблиці 3.2.

В результаті аналізу субструктурних характеристик плівок CZT встановлено, що для плівок, одержаних шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe, залежність якості кристалічної структури від значення

x , аналогічна наведеним у роботах [19, 20], і має форму параболи з мінімумом при $x=0,5$.

Даний ефект пов'язаний з тим, що введення атомів цинку до кристалічної ґратки CdTe призводить до її деформації і відповідно виникнення структурних дефектів [19, 20].

Для плівок, одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників, теж спостерігалось зниження кристалічної якості зі зростанням значення x , при цьому при $x>0,5$ підвищення кристалічної якості матеріалу не відбувалося, як це спостерігалось для плівок, одержаних шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe. Це може бути спричинено дією двох факторів, а саме деформацією кристалічної ґратки зі збільшенням вмісту цинку та неоптимальними умовами вирощування плівок з високим вмістом цинку при співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників.

Як видно з таблиці 3.2, значення напівширини піку (111), а отже і розмірів ОКР та рівня мікродеформацій плівок, одержаних різними способами, суттєво відрізняються. В середньому, шари, одержані шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників, мали в 1,4 рази більшу напівширину дифракційного піку (111) порівняно з плівками, нанесеними шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe. Це свідчить про те, що зразки, одержані шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe, є більш структурно досконаліми.

3.4. Низькотемпературна фотолюмінесценція плівок CZT [25, 26]

На рис. 3.8 наведені спектри фотолюмінесценції зразків CdTe і CZT.B1, виміряні при різних температурах. Товста плівка CdTe була одержана при тих же умовах росту, що і плівка CZT.

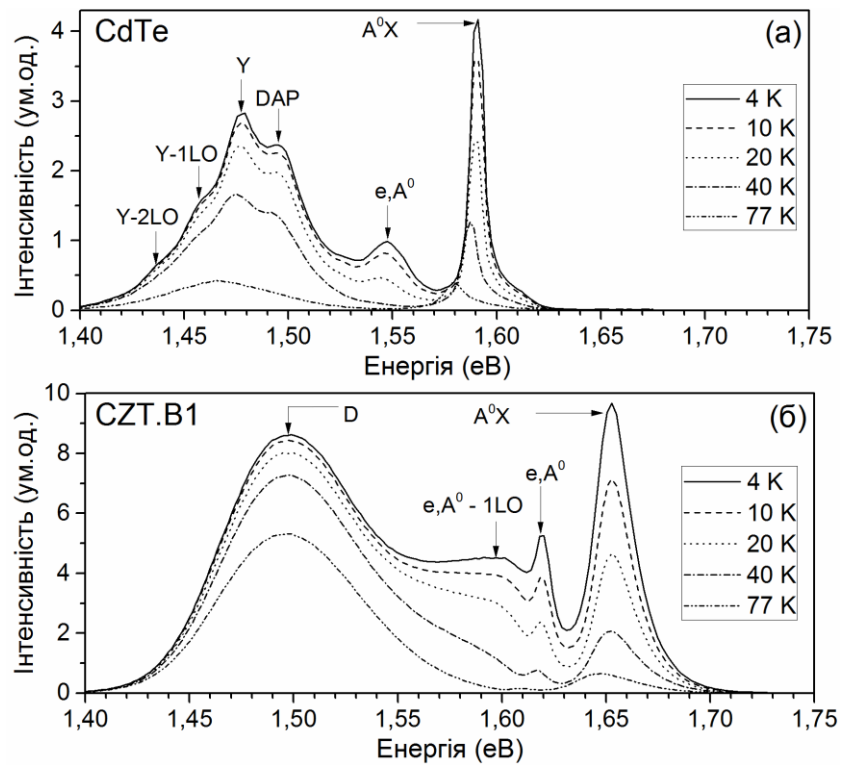


Рис. 3.8. Спектри ФЛ, зняті при різній температурі, від зразків CdTe (а), CZT.B1 (б)

Аналіз представлено на рис. 3.8 (а) спектру ФЛ свідчить про наявність інтенсивного екситонного випромінювання з енергією $E = 1,591$ eV, обумовленого рекомбінацією зв'язаних на нейтральному акцепторі екситонів (A^0X -лінія), утвореному за участю вакансій кадмію (V_{Cd}) [136]. Присутність даної лінії у спектрі ФЛ є свідченням p -типу провідності зразка CdTe. Енергія цієї лінії при різних значеннях температури (4, 10, 20 і 40 K, відповідно) дорівнює 1,591 eV, 1,591 eV, 1,589 eV та 1,587 eV, що відображає залежність ширини ΔE матеріалу від температури. Значення цієї енергії дорівнює енергетичному положенню екситона A^0X (E_A^{ex}) плюс енергія його зв'язку з акцептором, яка для CdTe дорівнює ~ 5 меВ. Оскільки енергія утворення вільного екситона 10 меВ, зі співвідношення $E_g = E_A^{ex} + 15$ меВ знайдемо ширину ΔE матеріалу [53]. Таким чином, енергетичний стан вільного екситона в плівці CdTe лежить при 1,596 eV, а ширина ΔE матеріалу становить 1,606 eV. Одержані значення енергії співпадають з відповідними енергіями відомими для об'ємних кристалів CdTe. Наявність інтенсивної

екситонної лінії свідчить про гарну оптичну якість досліджених плівок CdTe [137]. Варто зазначити, що форма розглянутої A^0X -лінії практично симетрична. Проте її високоенергетичне плече дещо затягнуте внаслідок наявності невеликої емісії, пов'язаної з вільним екситоном (X -лінія) і екситоном зв'язаним з нейтральним донором (D^0X лінія).

Полоса ФЛ у спектрі цього зразка, яка спостерігається при 1,547 еВ спричинена рекомбінацією вільних електронів на акцепторних центрах ((e, A) – перехід) [17, 28]. Відоме значення енергії лінії і значення E_g (4,5 К) = 1,606 еВ для CdTe дає можливість визначити енергію акцепторного рівня. Енергія цієї лінії може бути представлена наступним чином $E(e; A) = E_g - E_A + \xi kT$ [71]. Таким чином, енергія акцепторного центра, зв'язаного з (e, A) – переходом становить $E_A = 59$ меВ. Одержане значення є близьким до значення енергії залягання залишкової акцепторної домішки Li чи Na (58,0 меВ і 58,7 меВ, відповідно) [138]. Енергія екситонних комплексів з цими акцепторними домішками становить біля 1,589 еВ [138]. Це свідчить про те, що лінія A^0X складається з кількох ліній, що перекриваються. Проте інтенсивність лінії переважно визначається емісією комплексу, який включає вакансію кадмію. У цьому спектральному діапазоні емісія може також з'явитися через рекомбінацію донорно-акцепторних пар. Однак очевидно, що інтенсивність такого випромінювання дуже мала, оскільки пік на низькоенергетичному крилі цієї смуги, пов'язаний з (e, A) - переходом, не з'являється в спектрі ФЛ. Це вказує на те, що концентрація донорів у досліджуваній товстій плівці CdTe є невеликою.

Як видно з рис. 3.8 (а), на спектрі також спостерігається група порівняно широких смуг ФЛ у спектральному діапазоні (1,40-1,57) еВ. Широка полоса випромінювання при 1,495 еВ може бути спричинена рекомбінацією ДАП с участю комплексів ($V_{Cd} - D$), де D залишковий донор (атоми металів III чи VII групи). Різниця між шириною ЗЗ матеріалу $E_g = 1,606$ еВ ($T = 4,5$ К) для CdTe і положенням цього піку становить 111 меВ. Енергія мілкового донора в CdTe дорівнює 14 меВ [139]. Використовуючи ці

параметри аналогічно [71], знайдено енергію акцепторного центра, що бере участь у випромінюванні пов'язаному з ДАП, а саме 117 меВ. Варто зазначити, що одержане значення енергії є близьким до енергії акцепторного центра Ag (107 меВ) [138].

У той же час енергія акцептора також майже збігається з енергією А-центру, де вакансія кадмію поєднана з донором Cl, а саме ($V_{Cd} - Cl_{Te}$) (120 меВ). Зазвичай емісія ДАП супроводжується наявністю додаткових довгохвильових смуг ФЛ, зумовлених оптичними переходами за участю LO-фононів з енергією 21 меВ. У цьому випадку складно побачити такі смуги, оскільки інша інтенсивна полоса спектру ФЛ на 1,477 еВ та її 1LO- та 2LO-повторення спостерігаються відповідно при 1,456 і 1,435 еВ. Для зразків, що мають високу концентрацію дислокацій і є сильно неоднорідними, ці фононні повторення не спостерігаються. Тому ми вважаємо, що плівка CdTe має дуже хорошу оптичну якість.

Полоса ФЛ при енергії 1,477 еВ пов'язана з Y центром, який відповідає екситонам, зв'язаним на дислокаціях ковзання [140–143]. Характер цієї смуги підтверджується результатами одержаними для монокристалічного зразка CdTe, вирізаного з нижньої частини кристалічного злитка [141], де Y смуга сильно збільшується. Таким чином, інтенсивність полоси Y може бути використана як індикатор присутності у плівках CdTe дислокацій.

У спектрі ФЛ плівки твердого розчину CZT (зразок CZT.B1), який представлений на рис. 3.8 (б), спостерігається інтенсивна лінія випромінювання екситонів при 1,653 еВ, яка головним чином обумовлена рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральному акцепторі (A^0X лінія). Енергетичне положення цієї лінії однакове в діапазоні температур 4,5-40 К, на відміну від зразка CdTe, де енергія цього піку обумовлена температурною залежністю E_g . Це значення енергії становить 1,668 еВ при $T = 4,5$ К. Варто зазначити, що відповідна лінія має високу енергетичну асиметрію. Напівширина піку змінюється з 1,10 до 1,40 при температурах 4,5 К та 40 К, відповідно. Така поведінка екситонної лінії може бути обумовлена

перекриттям A^0X лінії с лініями локалізованих екситонів, які знаходяться в області більш високих енергій. У цьому випадку вирішальне значення все ж має A^0X -лінія. Температурна залежність величини напівширини цієї лінії відображає збільшення внеску локалізованих екситонів при збільшенні температури зразка CZT.B1. Напівширина цієї лінії суттєво збільшується в порівнянні з відповідним значенням характерним для зразка CdTe (23 та 7 меВ, відповідно), що вказує на неоднорідність зразка CZT.B2 внаслідок утворення декількох твердих розчинів та наявності інших дефектів.

Інша лінія з енергією 1,619 еВ у спектрі ФЛ пов'язана з (e, A) переходом. У цьому випадку енергія акцептора дорівнює 49 меВ, що відповідає вакансії кадмію. Напівширина лінії менша, ніж спостерігалася для плівки CdTe, де уширення може бути спричинене (e, A) -переходами за участю акцепторів з різними енергіями іонізації (окрім V_{Cd} -акцептора тут можуть бути різні акцептори, викликані наявністю залишкових домішок, таких як Li, Na, N і P з енергіями активації 58,0, 58,7, 56,0 і 68,2 меВ [138]). Внесок цих акцепторів визначається їх концентрацією в досліджуваних зразках. Таким чином, можна припустити, що концентрація вищезгаданих залишкових домішок у зразку CZT.B2 значно менша, ніж у плівці CdTe. Як видно з рис. 3.8 (б) 1LO-фононне повторення (e, A) -переходу спостерігається при 1,597 еВ. З іншого боку, ця енергія може бути спричинена ДАП переходами за участю мілких донорних центрів, які мають енергію іонізації 20 меВ. Інша дуже широка полоса ФЛ на спектрі при 1,497 еВ відповідає так званій D полосі. Вона обумовлена наявністю точкових і протяжних дефектів типу дислокацій, а також наявністю мікродеформацій у плівках [140, 144].

На рис. 3.9 (а) представлений спектр ФЛ зразка CZT.B2. Найбільш інтенсивною лінією на спектрі, подібною до попереднього зразка CZT.B1, є лінія екситону, що знаходиться при 1,820 еВ. Слід зазначити, що її ширина на піввисоті дорівнює 24 меВ, тобто практично збігається з аналогічним

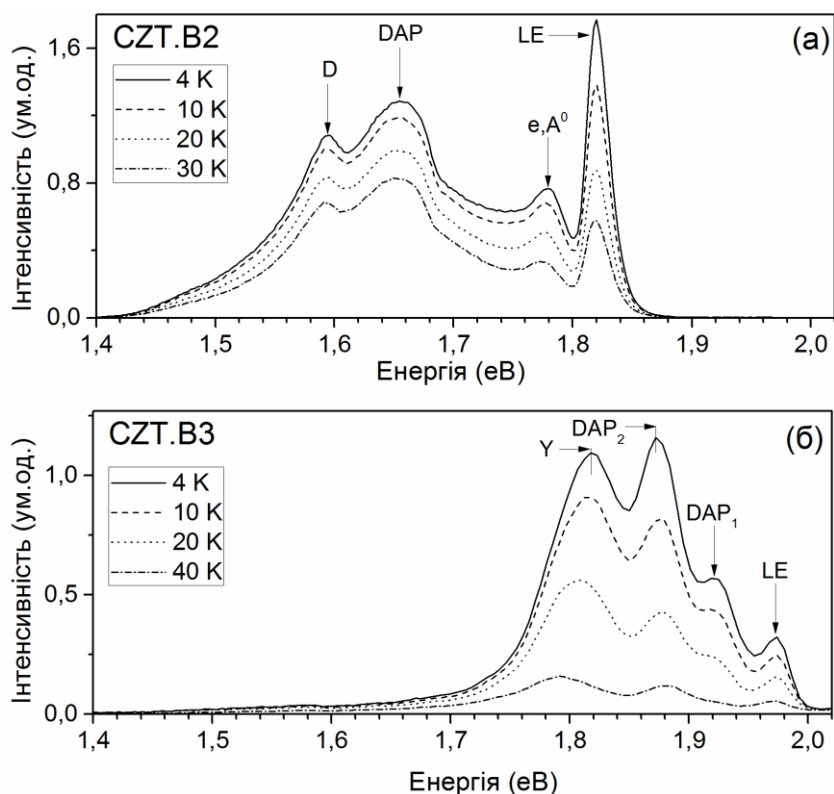


Рис. 3.9. Спектри ФЛ, зняті при різній температурі, від зразків CZT.B2 (а), CZT.B3 (б)

значенням одержаним для зразка CZT.B1 (23 меВ), в той же час як концентрація цинку у зразку CZT.B2 (рис. 3.9 (а)) є суттєво вищою. На нашу думку, підвищення концентрації Zn вище $x=0,10$ призводить до збільшення внеску локалізованих екситонів, лінія яких стає домінуючою в екситонній області спектра. Ця екситонна лінія, яка є практично симетричною, переважно обумовлена рекомбінацією локалізованих екситонів. Енергія цієї лінії не залежить від температури в інтервалі $T=(4,5-40\text{ K})$. У той же час, ширина 33 CdTe зменшується в цій області температур приблизно на 4 меВ. Таким чином, для зразка CZT.B2 емісія локалізованих екситонів є домінуючою в спектрі ФЛ. Беручи до уваги величину енергії $1/2\text{ FWHM}$, яка дорівнює 12 меВ для локалізованих екситонів, ширина 33 матеріалу зразка CZT.B2 становить 1,842 еВ. Спектр ФЛ цього зразка також включає в себе три широкі смуги з енергіями 1,778, 1,657 і 1,593 еВ. Перша група може бути викликана переходами (e, A), де енергія акцептора дорівнює 64 меВ, тобто

близька до енергії іонізації залишкових домішок (Li, Na і P) [138]. З іншого боку, ця група рівнів може бути результатом переходів за участю ДАП, які мають енергії іонізації 14 меВ і 50 меВ, відповідно. У цьому випадку, акцепторний центр обумовлений наявністю кадмієвих вакансій. Смуги ФЛ при 1,657 еВ і 1,593 еВ очевидно, відповідають випромінюванню ДАП за участю А–центрів і D смугі, пов'язаної з наявністю дислокацій.

Як видно з рис. 3.9 (б), спектр ФЛ зразка CZT.B3 зміщується в область більш високих енергій в порівнянні із зразком CZT.B2. Подібно зразку CZT.B2, високоенергетична лінія при енергії 1,974 еВ відповідає рекомбінації локалізованих екситонів і її енергія є температурно незалежною. Зменшення інтенсивності (A^0X) – лінії може бути викликане збільшенням рівня мікронапружень і зменшенням розмірів областей когерентного розсіювання у зразку CZT.B3. З огляду на значення енергії $1/2$ напівширини для екситонної лінії (12 меВ) можна встановити значення E_g матеріалу, яке для цього зразка дорівнює 1,996 еВ. Інша смуга ФЛ при 1,921 еВ, може бути викликана (e, A)-переходом за участю акцепторних центрів, які мають енергію 75 меВ або, з більшою ймовірністю, рекомбінацією ДАП з енергії 14 меВ і 61 меВ. Остання енергія близька до енергії акцепторних центрів, викликаних наявністю залишкових домішок, таких як Li або Na. Широкі смуги ФЛ при 1,872 еВ і 1,817 еВ відповідають ДАП рекомбінації і емісії Y –діапазону, відповідно. Таким чином, очікується, що енергія акцепторних центрів становить близько 110 меВ, що близько до енергії акцепторного центру Ag (107 меВ) [138].

На рис. 3.10 (а) наведений спектр ФЛ зразка CZT.B4, що має найвищу концентрацію атомів цинку. Особливістю цього спектру є наявність випромінювання в спектральній області, яка дуже близька до тієї, що спостерігалася для плівки CdTe (зразок CdTe). Зокрема, лінія 1,585 еВ дуже близька за енергією до (A^0X)–лінії. Інша лінія при енергії 1,546 еВ, може бути викликана переходом (e, A). В цьому випадку енергія акцептора дорівнює приблизно 60 меВ і практично збігається з енергією залягання

рівнів таких акцепторів як Li і Na. Випромінювання при 1,495 еВ також збігається з рекомбінацією ДАП з акцептором, який має енергією 111 меВ, аналогічну тій, що спостерігалася у зразку CdTe. Розширення цих ліній зумовлене наявністю високого рівня мікронапружень в досліджуваному зразку.

Це підтверджує дуже широка смуга у спектрі при 1,796 еВ, яка, швидше за все, пов'язана з випромінюванням за участю різних внутрішніх дефектів, особливо дислокацій. В високоенергетичній області спектра спостерігається малоінтенсивна смуга ФЛ при енергії близько 2,100 еВ. Ця смуга може бути визначена як сильно уширена лінія локалізованих екситонів. У цьому випадку напівширина лінії FWHM становить близько 40 меВ. Таким чином, ширина ЗЗ матеріалу сильно збагаченого Zn зразка CZT.B4 може дорівнювати приблизно 2,150 еВ.

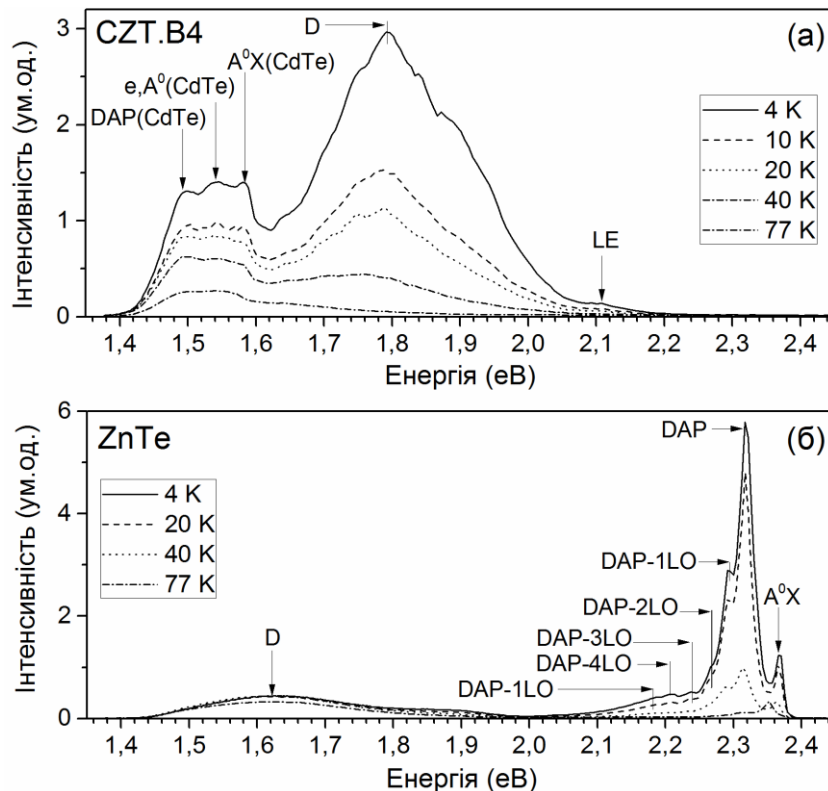


Рис. 3.10. Спектри ФЛ зразків: CZT.B4 (а), ZnTe (б)

На рис. 3.10 (б) наведено спектр ФЛ зразка ZnTe. Лінія з найбільшою енергією при 2,365 еВ відповідає лінії A^0X і пов'язана з екситонним комплексом, що містить як акцептор вакансію цинку [145]. Згідно з [145] енергетичний стан вільного екситона в плівках ZnTe відповідає енергії 2,384 еВ. З огляду на енергію зв'язування вільного екситона (11 меВ) можна визначити ширину $\mathbb{Z}\mathbb{Z}$ ZnTe, яка становить 2,395 еВ. Найбільш інтенсивна лінія при енергії 2,317 еВ викликана випромінюванням ДАП і є нуль-фонною лінією. У цьому випадку випромінювальний центр утворений донором Cl_{Te} з енергією іонізації 22 меВ і акцептором V_{Zn} з енергією іонізації 56 меВ [145]. Інші лінії, які спостерігаються у короткохвильовій області спектра при 2,291 еВ, 2,265 еВ, 2,238 еВ, 2,213 еВ і 2,186 еВ обумовлені фонними повтореннями 1LO-, 2LO-, 3LO-, 4LO- і 5LO лінії 2,317 еВ. Широка смуга при 1,622 еВ обумовлена випромінюванням за участю глибокого домішкового центру.

Як вказувалося вище, за екситонними лініями нами визначена ширина $\mathbb{Z}\mathbb{Z}$ досліджених зразків. На рис. 3.11. представлена одержана залежність ширини $\mathbb{Z}\mathbb{Z}$ від x матеріалу досліджених плівок твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

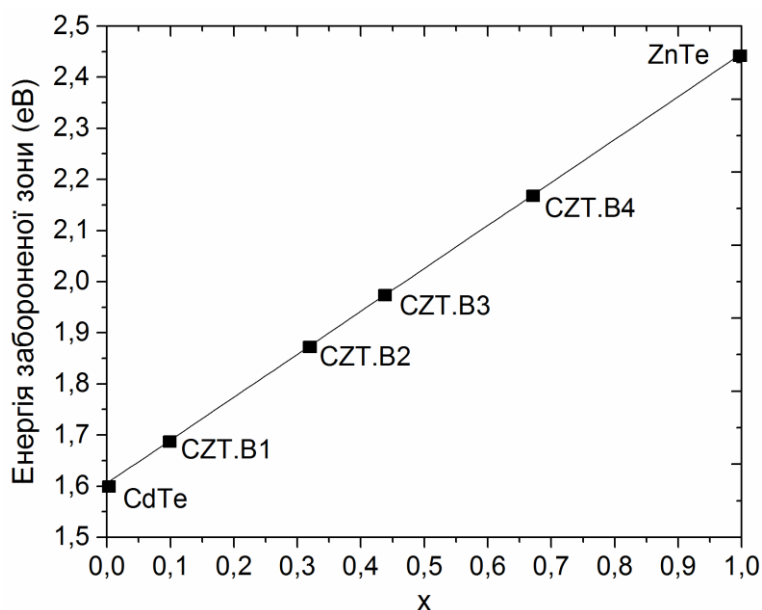


Рис. 3.11. Залежність ширини $\mathbb{Z}\mathbb{Z}$ $E_g(x)$ від x для плівок твердих розчинів CZT

Як видно з рисунку, ширина $33 E_g$ апроксимується лінійною залежністю, яка може бути описана наступним рівнянням:

$$E_g(x) = 1,606 + 0,79 \cdot x \text{ (eV)} \quad (3.1)$$

Таким чином, застосування рівняння (3.1) дає можливість оцінити ширину 33 полікристалічних плівок CZT за відомим значенням x .

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що плівки CZT, одержані шляхом випаровування шихти з одного та двох випарників, були однофазними полікристалічними стійкої сфалеритної модифікації, вони росли за стовпчастим механізмом і мали добру адгезію до підкладки. Морфологія поверхні та структурні особливості плівок суттєво залежали від вмісту цинку. При його збільшенні до $x \sim 0,5$ відбувалося зниження структурної якості плівок – зменшення розміру зерен та утворення кристалітів неоднорідної форми; при подальшому підвищенні x до значення $x \sim 1$ спостерігалось деяке поліпшення якості шарів, вирощених шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe.

2. Прицезійним методом Нельсона-Рілі визначені періоди ґратки твердих розчинів, які змінювалися в інтервалі від $a = 0,64483$ нм ($x=0,09$) до $a=0,61845$ нм ($x=0,77$). За цими значеннями з використанням закону Вегарда розраховано вміст в плівках цинку (x). Встановлено, що значення x , одержані методом РМА та розраховані за параметром кристалічної ґратки, дещо відрізняються. Це може бути спричинене неоднорідністю розподілу цинку за товщиною плівки, оскільки метод РСА дає інтегральну інформацію про концентрацію цинку в плівці CZT, в той час як метод РМА обмежується глибиною проникнення пучка електронів, що зазвичай становить кілька мікрон.

3. За значенням напівширини дифракційного піку (111) були визначені розмір ОКР та рівень мікродеформацій в плівках CZT. Встановлено, що при збільшенні значення x розмір ОКР у напрямі перпендикулярному кристалографічній площині (111), змінюється нелінійно, спочатку він зменшується від $L \sim 65$ нм до $L \sim 41$ нм, а потім зростає до $L \sim 54$ нм. Найнижчого значення розмір ОКР досягає при $x \sim 0,5$, що зумовлено максимальним рівнем деформації кристалічної ґратки матеріалу. Рівень мікродеформацій при цьому спочатку зростає від $\varepsilon \sim 2,8 \cdot 10^{-3}$ до $\varepsilon \sim 4,4 \cdot 10^{-3}$, а

потім зменшується до $\varepsilon \sim 3,2 \cdot 10^{-3}$. Ці результати підтверджують висновок про зниження якості структури плівок CZT при наближенні x до 0,5.

В загальному випадку, плівки CZT, одержані шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe, мали кращу кристалічну якість порівняно з плівками, одержаними шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників.

4. Низькотемпературні фотолюмінісцентні дослідження дозволили встановити, що шари CZT є хімічно чистими та мають p -тип провідності. В плівках виявляються тільки традиційні залишкові домішки – Na, Li, P та Ag. Присутність інтенсивних екситонних ліній та фононних повторень на спектрах свідчить про високу оптичну якість плівок. Окрім цього на спектрах були присутні широкі смуги, що пов'язані з випромінюванням за участю точкових дефектів, протяжних дефектів, зокрема дислокацій, а також спричинені впливом мікрореформацій в плівках.

За енергетичним положенням екситонних ліній було розраховано залежність ширини ЗЗ матеріалу плівок від вмісту цинку. Показано, що вона апроксимується лінійною залежністю, яка може бути описана наступним рівнянням: $E_g(x) = 1,606 + 0,79 \cdot x$ (eV). Також було виявлено кореляцію між уширенням екситонних ліній та рівнем мікрореформацій в плівках CZT, яка підтверджує висновки про основний вплив на їх структурні характеристики саме вмісту цинку.

РОЗДІЛ 4

ВИВЧЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА РОЗПОДІЛУ КОМПОНЕНТ У ПЛІВКАХ CZT

Застосовані раніше методи РСА та РМА дають інформацію про узагальнене значення концентрації хімічних елементів в твердих розчинах. Проте при використанні матеріалів для створення приладових структур існує необхідність вивчення просторового розподілу компонент в об'ємі плівок, оскільки наявність включень навіть на мікрорівні може негативно вплинути на якість детекторів жорсткого випромінювання.

Тому в цьому розділі викладено результати вивчення розподілу на мікрорівні компонент твердого розчину плівок CZT, з цією метою застосовано методи мікро-Раман та мікро-РВІП.

4.1. Раманівські характеристики плівок CZT [23, 24, 26]

В даному дослідженні метод раманівської спектроскопії застосовано для виявлення включень сторонніх та вторинних фаз (CdTe, ZnTe та Te) у плівках CZT, а також для визначення їх елементного складу. Для вирішення цих задач потрібно провести додаткові дослідження, а саме:

1) визначити оптимальні режими (потужність та довжина хвилі збуджувального випромінювання, час вимірювання) вимірювання раманівських спектрів плівок CZT з різним вмістом цинку, що дозволяють уникнути перегріву досліджуваної поверхні внаслідок дії збуджувального випромінювання високої інтенсивності, та дозволяють досягти високого значення відношення сигнал/шум за рахунок резонансного підсилення сигналу;

2) перевірити можливість застосування залежностей «вміст цинку – раманівське зміщення», одержаних з літератури у випадку монокристалів, для ідентифікації мод фононних коливань в полікристалічних плівках.

4.1.1. Вибір режимів для вимірювання раманівських спектрів

Для визначення положення мод обумовлених Te на раманівських спектрах, з використанням трьох доступних довжин хвилі збуджувального випромінювання, був досліджений еталонний кристал телуру (рис. 4.1). Як видно з рисунку, були одержані спектри високої якості при використанні випромінювання усіх трьох довжин хвилі навіть при малій потужності збудження і малому часі накопичення. Слід зазначити, що час накопичення імпульсів 20 сек був однаковим для всіх випадків, в той час як густина потужності випромінювання збудження становила 67,8 і 6 Вт/см² для лазерів з довжиною хвилі 514, 633 і 785 нм відповідно. Як видно з рисунку, виміряні раманівські спектри кристала Te (рис. 4.1) містять три типових піка, обумовлених фононами з симетрією A_1 при 123 см⁻¹ і E_{TO} моди при 95 і 143 см⁻¹ [93].

Як показали дослідження раманівських спектрів кристала телуру, незалежно від довжини хвилі збуджувального випромінювання інтенсивність мод Te на спектрах є значною, а самі моди чітко виражені. Таким чином, у випадку наявності включень телуру в плівках CZT, вони можуть бути виявлені методом раманівської спектроскопії.

Для визначення оптимальних умов вимірювання спектрів чистого CdTe для збудження плівок використовувалися три різних лазери. Відповідні спектри представлені на рис. 4.2. Установлено, що спектри зразка CdTe (рис. 4.2 (а)), які одержані при таких умовах: 1200 с, 514 нм ($E=2,41$ eV) і 33,9 Вт/см² містять тільки моди, що належать цій речовині, а саме TO_1 моду при частоті 141 см⁻¹, а також моду LO_1 при 166,5 см⁻¹ і її фононні повторення $1LO_1$ і $2LO_1$ при 330 і 500 см⁻¹, відповідно [28, 77, 83, 90, 93].

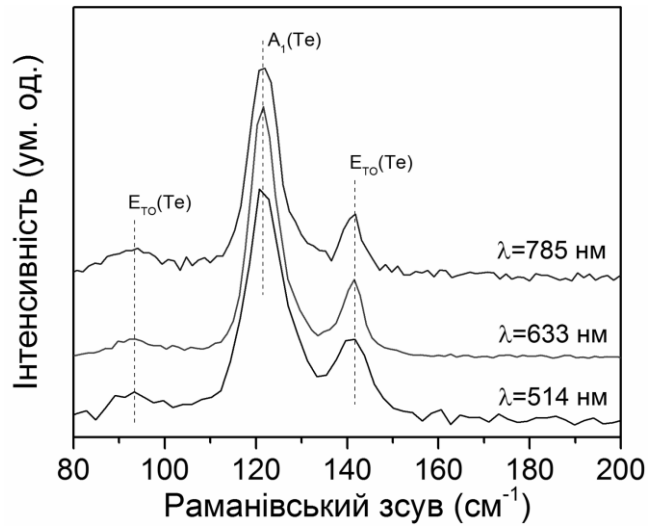


Рис. 4.1. Раманівські спектри кристалу телуру, одержані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 514, 633 і 785 нм

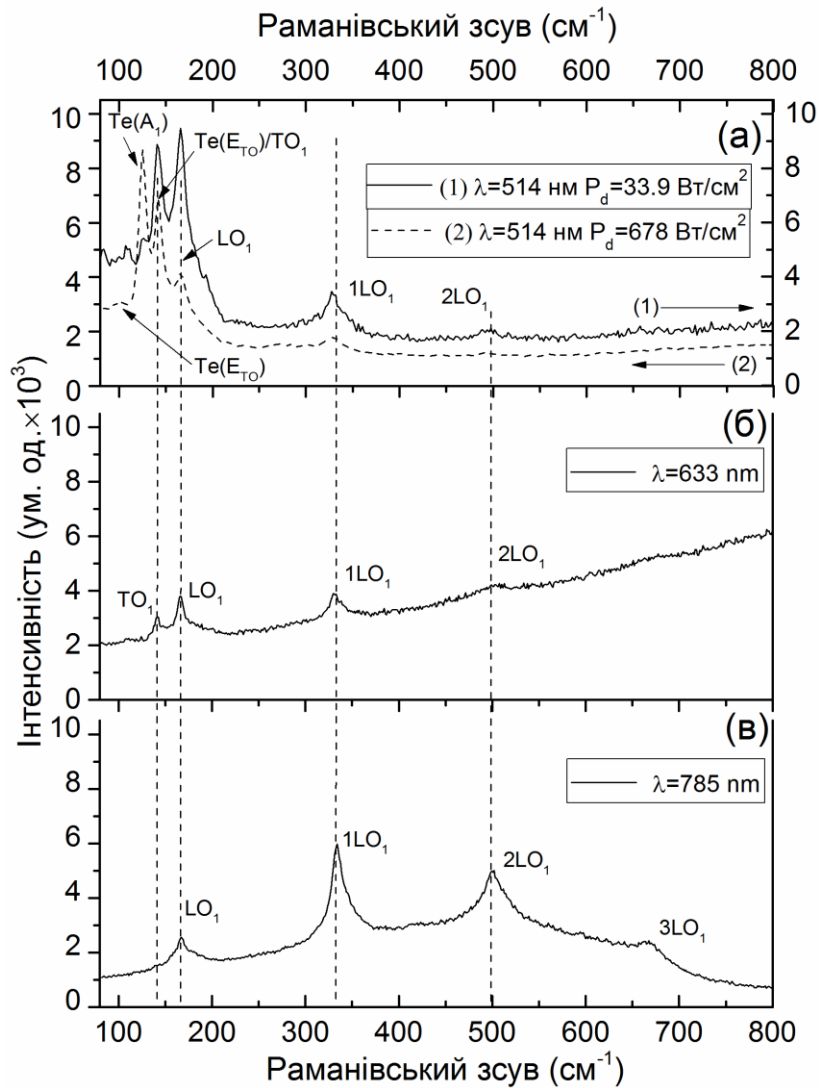


Рис. 4.2. Раманівські спектри плівки CdTe одержані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 514 (а), 633 (б) і 785 (в) нм

Енергія збудження світла 2,41 eV задовольняє резонансним умовам збудження з урахуванням спін-орбітального відщеплення $3\Delta E_g + \Delta = 2,41$ eV, як згадувалося вище. Проте, в цьому випадку спостерігалися, тільки мода $1LO_1$ і її слабке $2LO_1$ повторення, в той час як спектри резонансного раманівського випромінювання, як правило, включають в себе моди більш високого порядку [90]. Крім того, одержаний спектр був досить шумний, що може вказувати на відсутність резонансного посилення сигналу. Спроба поліпшити якість спектру за рахунок збільшення потужності лазерного випромінювання до 678 Вт/см² призвела до виникнення сильних за інтенсивністю мод A_1 і E_{TO} , пов'язаних з телуrom. Тут моду TO_1 пов'язану з CdTe не можливо було надійно ідентифікувати через надмірну близькість за частотою до E_{TO} лінії Te. Виникнення сильних мод телуру може бути обумовлено локальним нагріванням поверхні зразка, як це показано в роботах [79, 92, 146]. Це припущення підтверджено вимірюванням спектрів одержаних при збудженні випромінюванням з довжиною хвилі 633 нм. Як видно з рис. 4.2 (б), ці раманівські спектри включають в себе тільки LO_1 і TO_1 моди пов'язані з CdTe. У цьому випадку вимірювання проводилися при низькій потужності випромінювання збудження $3,44$ Вт/см² і часі накопичення 20 с, що практично виключало локальний нагрів матеріалу.

Спектр з найкращим відношенням сигнал–шум наведений на рис. 4.2 (в). Цей спектр був одержаний з використанням випромінювання збудження з довжиною хвилі 785 нм ($E = 1,579$ eV). Як і у випадку вимірювань на довжині хвилі 633 нм, час накопичення сигналу складав 20 с, в той час як потужність лазера була меншою – $0,67$ Вт/см². Використання енергії збудження близької до ширини 3Δ матеріалу дозволило одержати резонансний раманівський спектр. Зокрема, на ньому були зареєстровані фононні повторення $1LO_1$, $2LO_1$ і $3LO_1$ CdTe (рис. 4.2 (в)). Таким чином, вивчення спектрів чистого CdTe потребує застосування збуджувального випромінювання з енергією $E = 1,579$ eV для резонансного посилення сигналу.

4.1.2. Дослідження впливу елементного складу на особливості раманівських спектрів полікристалічних плівок CZT

З метою вивчення впливу елементного складу на раманівські характеристики полікристалічних плівок CZT одержано серію зразків з різним вмістом цинку. Зразки мали наступні значення x : 0,06; 0,24; 0,40; 0,46; 0,63; 0,68.

Літературні дані [28, 32, 77, 82, 83] свідчать про те, що піки мод сполук CdTe та ZnTe в раманівських спектрах CZT зміщуються відносно їхнього положення в чистих сполуках в залежності від концентрації цинку. На рис. 4.3 побудовані графіки залежностей частот мод CdTe та ZnTe від вмісту цинку, експериментально одержані в роботі [77] для монокристалів CZT. З використанням цих залежностей нами було ідентифіковано піки на раманівських спектрах плівок CZT.

На рис. 4.4 представлені раманівські спектри від плівок CZT, виміряні за кімнатної температури при довжині хвилі збуджувального випромінювання 785 нм ($x=0,06$) та 633 нм ($x=0,24 - x=0,68$).

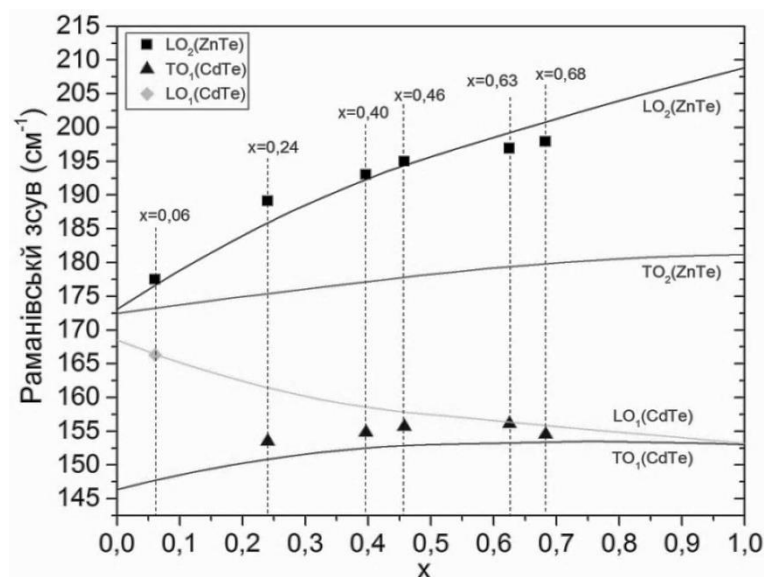


Рис. 4.3. Залежності частот CdTe- і ZnTe-подібних мод від вмісту цинку. Суцільні лінії - довідкові дані [82], точки - експериментальні результати для полікристалічних плівок CZT

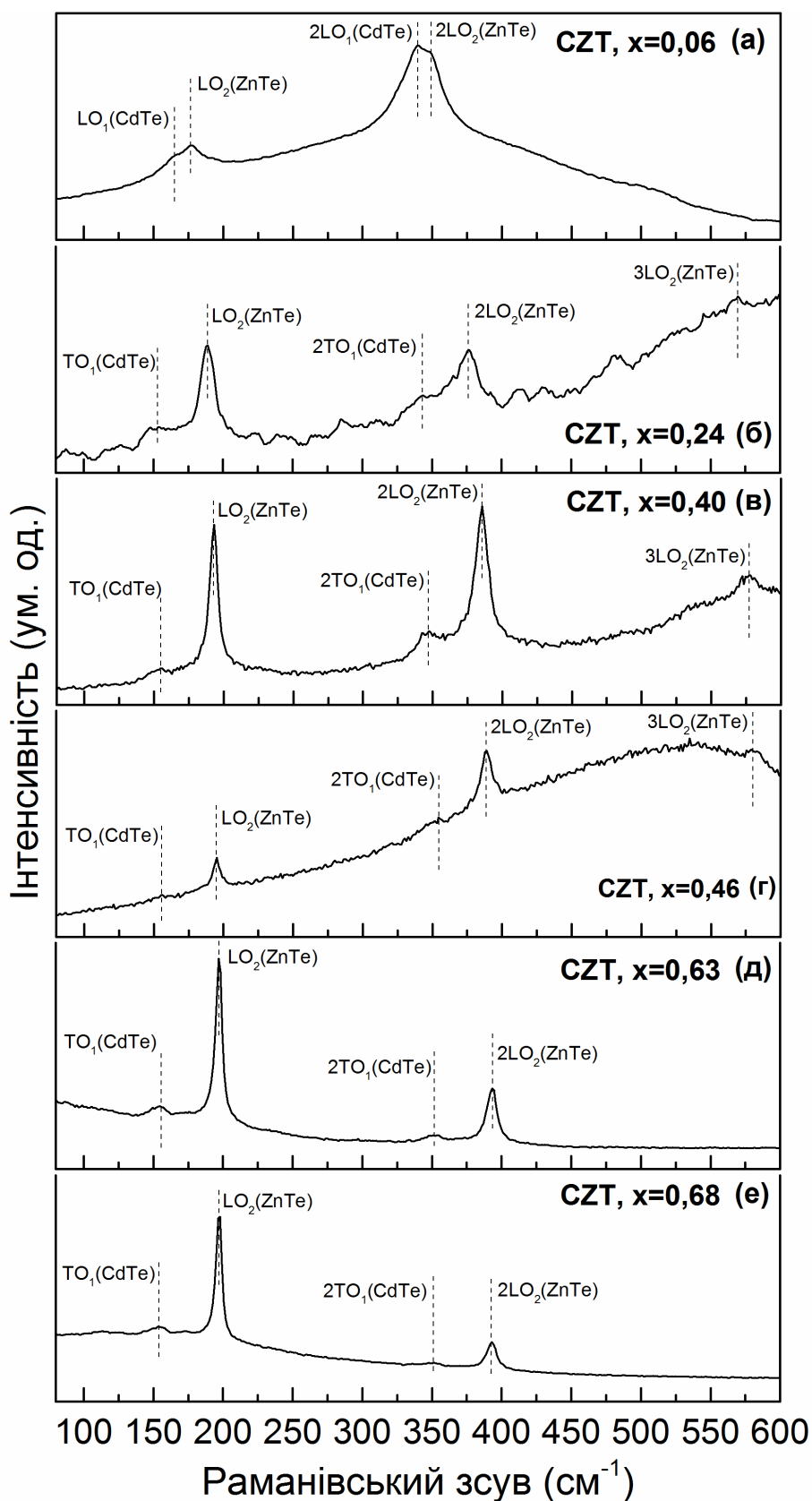


Рис. 4.4. Раманівські спектри плівок CZT одержані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 785 ($x=0,06$) і 633 ($x=0,24$ – $x=0,68$) нм

На спектрах всіх досліджуваних зразків аналогічно роботам [32, 77, 83] спостерігається двомодова поведінка. Беручи до уваги, що частота найбільш інтенсивного піку на спектрах збільшується зі збільшенням x (від 177 cm^{-1} ($x=0,06$) до 197 cm^{-1} ($x=0,68$)), то можна зробити висновок що він відповідає моді $\text{LO}_2(\text{ZnTe})$ (Рис. 3). Також на спектрах плівок з $x=0,24$ – $x=0,68$ виявлено піки моди $\text{TO}_1(\text{CdTe})$, частота якої аналогічно з [77, 83] має слабку залежність від x (рис. 4.3). Слабкий пік на частоті 166 cm^{-1} на спектрі плівки CZT1, згідно з рис. 4.3 може відповідати моді $\text{LO}_1(\text{CdTe})$.

Як видно з рис. 4.3, для плівок CZT спостерігається деяка невідповідність частот мод з довідниковими даними, а саме одержані значення частоти моди $\text{TO}_1(\text{CdTe})$ є приблизно на 3 cm^{-1} більшими довідникових даних, а відхилення частоти моди $\text{LO}_2(\text{ZnTe})$ полікристалічних плівок CZT від довідникових значень, одержаних для монокристалів, становить близько 3 cm^{-1} . Це відхилення може бути спричинене впливом мікронапружень кристалічної ґратки, аналогічно до робіт [84, 85], де досліджувалися матеріали з кристалічною структурою сфалерит. Проте в загальному випадку залежність частот мод фононних коливань від вмісту цинку в полікристалічних плівках CZT добре корелює з аналогічною залежністю характерною для монокристалів CZT. Таким чином, графіки залежностей частот CdTe- та ZnTe- подібних мод від вмісту цинку, експериментально одержані в роботі [82] для монокристалів CZT, можуть бути використані для ідентифікації мод фононних коливань на раманівських спектрах полікристалічних плівок твердих розчинів.

Також раманівські спектри плівок CZT включають резонансні повторення мод фононних коливань. А саме, на спектрі зразка CZT1 присутні піки мод другого порядку $2\text{LO}_1(\text{CdTe})$ та $2\text{LO}_2(\text{ZnTe})$, спектри зразків CZT2 – CZT5 плівок включають піки $2\text{TO}_1(\text{CdTe})$ та $2\text{LO}_2(\text{ZnTe})$. При цьому частота моди $2\text{TO}_1(\text{CdTe})$ слабо змінюється, а частота моди $2\text{LO}_2(\text{ZnTe})$ зростає зі збільшенням концентрації цинку, аналогічно модам першого порядку $\text{TO}_1(\text{CdTe})$ та $\text{LO}_2(\text{ZnTe})$ відповідно. Піки на частоті близько 575 cm^{-1} у

спектрах зразків з $x=0,40$ та $x=0,46$ та слабкий пік на частоті близько 570 см^{-1} на спектрі зразка з $x=0,24$ є фононними повтореннями третього порядку $3\text{LO}_2(\text{ZnTe})$.

Раманівські спектри зразків з $x=0,63$ та $x=0,68$, виміряні при дії збуджувального випромінювання зеленого лазера ($\lambda=514 \text{ нм}$, $E= 2.41 \text{ eV}$) представлені на рис. 4.5. Спектр зразка з $x=0,63$ включає пік моди $\text{LO}_2(\text{ZnTe})$, а також його фононні повторення другого та третього порядку. Також на спектрі виявлені інтенсивні піки мод $A_1(\text{Te})$ та $E_{\text{TO}}(\text{Te})$. Виникнення мод телуру може бути спричинене перегрівом поверхні під дією лазера і, таким чином, збагаченням поверхні зразка телуром, як це описано в роботах [26, 79, 92]. При цьому на спектрі не виявлено мод $\text{LO}_1(\text{CdTe})$, $\text{TO}_1(\text{CdTe})$, $\text{TO}_2(\text{ZnTe})$, що може бути спричинено їх перекриттям більш інтенсивним піком $E_{\text{TO}}(\text{Te})$. Спектр зразка з $x=0,68$ включає слабкий пік моди $A_1(\text{Te})$, пік, утворений в результаті злиття мод $\text{LO}_1(\text{CdTe})$ та $\text{TO}_1(\text{CdTe})$, піки мод $\text{TO}_2(\text{ZnTe})$ та $\text{LO}_2(\text{ZnTe})$, а також, аналогічно зі зразком з $x=0,63$, піки резонансних повторень моди $\text{LO}_2(\text{ZnTe})$.

Як видно з рис. 4.5, вимірювання раманівських спектрів зразків з $x=0,63$ та $x=0,68$ при дії зеленого лазера, що має більшу енергію кванта випромінювання в порівнянні з червоним лазером, привело до появи мод фононних коливань третього порядку внаслідок резонансного підсилення інтенсивності мод фононних коливань. Таким чином, можна вважати, що збуджувальне випромінювання зеленого лазера є оптимальним для вимірювання раманівських спектрів плівок CZT з високою концентрацією цинку. З іншого боку, використання зеленого лазера призводить до перегріву поверхні зразка, випаровування атомів кадмію, і, як наслідок, збагачення поверхні телуром. В свою чергу наявність мод телуру значно ускладнює ідентифікацію мод CdTe та ZnTe. У цьому випадку використання червоного лазера для вимірювання раманівських спектрів виглядає більш доречним.

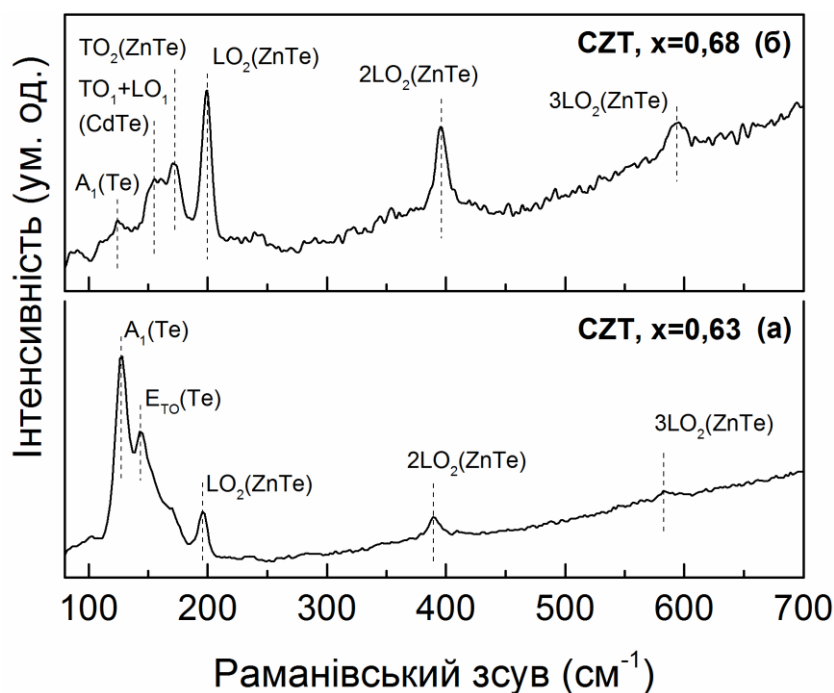


Рис. 4.5. Раманівські спектри плівок з $x=0,63$ та $x=0,68$, одержані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 514 нм

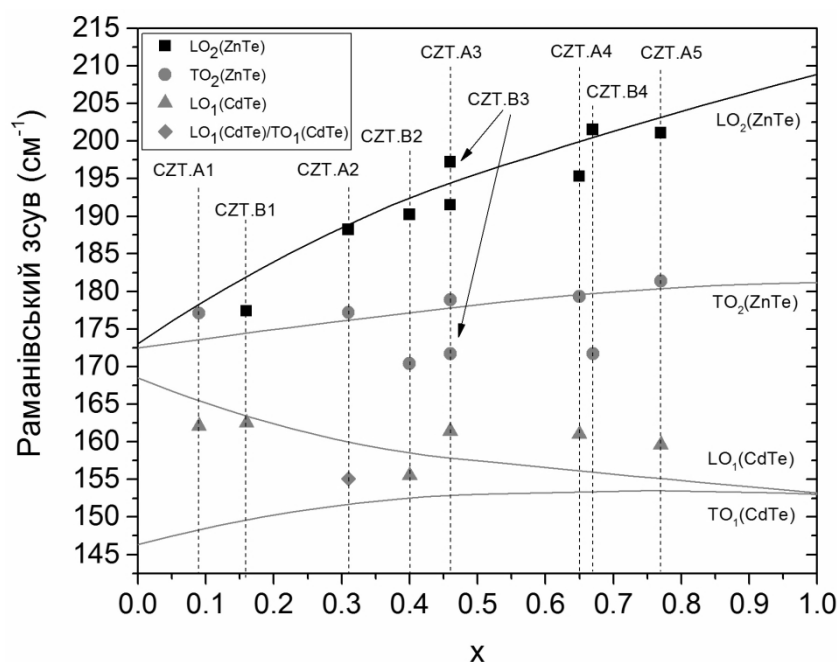


Рис. 4.6. Залежності частот CdTe- і ZnTe-подібних мод від вмісту цинку. Суцільні лінії - довідкові дані [82], точки - експериментальні результати для полікристалічних плівок CZT, одержаних шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe (CZT.A1 – CZT.A5) та співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників (CZT.B1 – CZT.B4)

4.1.3. Раманівські характеристики та фазовий склад полікристалічних плівок CZT

В результаті вивчення загальних властивостей раманівських спектрів полікристалічних плівок CZT визначено оптимальні режими знімання спектрів. Як результат, одержано залежності «вміст цинку – частота мод фононних коливань» для полікристалічних плівок CZT, які в подальшому були використані при ідентифікації мод фононних коливань на раманівських спектрах досліджуваних зразків (рис. 4.6). З метою порівняння значень частот мод фононних коливань одержаних зразків CZT з довідниковими даними на графік рис. 4.6 нанесено точки, що відповідають модам на спектрах зразків CZT. При цьому використовувалися значення x , розраховані за даними РСА.

Результати вимірювання раманівських спектрів зразків CZT.B1–CZT.B4, CdTe, ZnTe з використанням збуджувального лазерного випромінювання з довжиною хвилі 785 (CdTe, CZT.B1) і 633 (CZT.B2–CZT.B4, ZnTe) нм представлені на рис. 4.7.

Як видно з рис. 4.7, спектр зразка CZT.B1 включає два піки на частотах 162 та 178 см^{-1} , що пов'язані з CdTe- подібною модою $\text{LO}_1(\text{CdTe})$ та ZnTe- подібною модою $\text{LO}_2(\text{ZnTe})$, відповідно, а також їхні резонансні повторення $2\text{LO}_1(\text{CdTe})$ та $2\text{LO}_2(\text{ZnTe})$. На спектрах зразків CZT.B2, CZT.B3 та CZT.B4 спостерігається збільшення раманівського зміщення моди $\text{LO}_2(\text{ZnTe})$ в бік її положення на частоті 206 см^{-1} в чистому ZnTe. Піки низької інтенсивності моди $\text{TO}_2(\text{ZnTe})$ виникають на раманівських спектрах зразків CZT.B2–CZT.B4, частота цієї моди злегка збільшується зі збільшенням значення x . В той же час на спектрах зразків CZT.B1 та CZT.B2 частота моди $\text{LO}_1(\text{CdTe})$ змінюється в бік зменшення від її частоти в чистому CdTe. Варто зазначити, що інтенсивність CdTe- подібних мод зменшується зі збільшенням вмісту цинку в плівках. Крім того, мода $\text{LO}_1(\text{CdTe})$ не була виявлена на спектрах зразків CZT.B3 та CZT.B4 з високим вмістом цинку, і лише на раманівському

спектрі плівки чистого CdTe виявлено слабкий пік моди $TO_1(\text{CdTe})$. Спектр плівки чистого ZnTe включає домінуючий за інтенсивністю пік моди $LO_2(\text{ZnTe})$ та пік значно меншої інтенсивності моди $TO_2(\text{ZnTe})$ на частоті 177 cm^{-1} , а також пік поперечної акустичної моди $TA(\text{ZnTe})$ на частоті 109 cm^{-1} та її поєднання з модою $LO_2(\text{ZnTe})$ на частоті 241 cm^{-1} , тобто $TA+LO_2$ [147].

Результати вимірювання раманівських спектрів зразків CZT.A1 - CZT.A5, з використанням збуджувального лазерного випромінювання з довжиною хвилі 785 нм представлені на рис. 4.8.

Найбільш інтенсивний пік на частоті 177 cm^{-1} на спектрі зразка CZT.A1 відповідає моді $TO_2(\text{ZnTe})$, також дана мода є найбільш інтенсивною на спектрах зразків CZT.A2 - CZT.A5, одночасно її частота слабо залежить від значення x .

Як впливає з робіт [77, 83, 148], раманівські спектри зразків CZT.A1 та CZT.A2 мають включати піки моди $LO_2(\text{ZnTe})$ на частотах 177 та 191 cm^{-1} , відповідно. Проте ця мода не є чітко видимою на раманівських спектрах зразків CZT.A1 та CZT.A2, що може бути зумовлено її перекриттям з більш інтенсивним піком моди $TO_2(\text{ZnTe})$. Проте, несиметрична форма піку $TO_2(\text{ZnTe})$ може свідчити про наявність на його плечі піку моди $LO_2(\text{ZnTe})$ на частоті близько 189 cm^{-1} на спектрі зразка CZT.A2. Також піки моди $LO_2(\text{ZnTe})$ виявлено на спектрах зразків CZT.A3 - CZT.A5, при цьому інтенсивність цього піку зростає зі збільшенням значення x у плівках.

Відповідно до літературних даних, пік на частоті 155 cm^{-1} на спектрі зразка CZT.A2 може відповідати як моді $TO_1(\text{CdTe})$, так і моді $LO_1(\text{CdTe})$. Проте, в роботі [149], моді на частоті 153 cm^{-1} на раманівському спектрі монокристалу CZT з $x=0,10$ була ідентифікована як $TO_1(\text{CdTe})$, тому беручи до уваги збільшення частоти моди $TO_1(\text{CdTe})$ зі збільшенням значення x , пік на частоті 155 cm^{-1} на спектрі зразка CZT.A2 ідентифіковано як моду $TO_1(\text{CdTe})$.

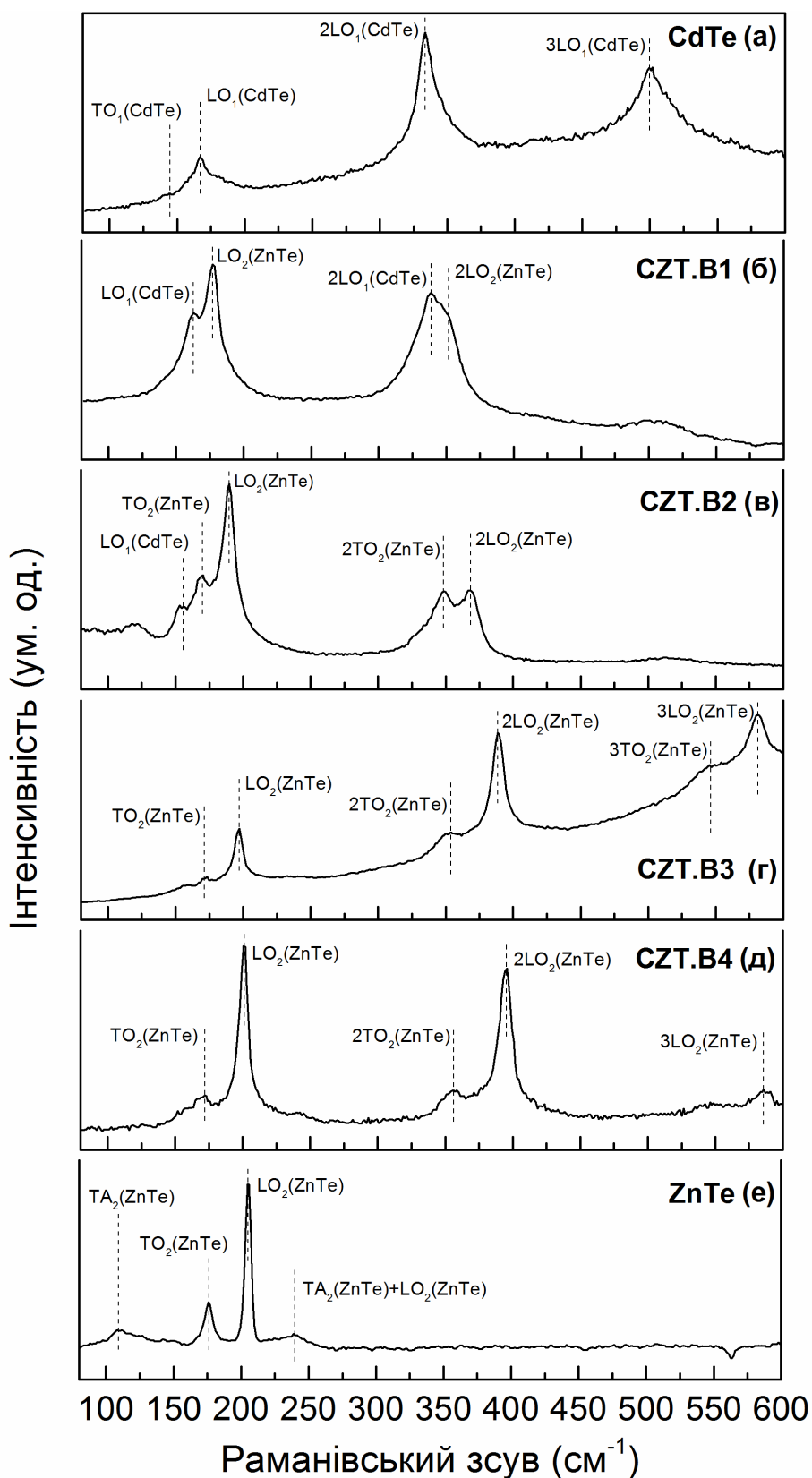


Рис. 4.7. Раманівські спектри плівок CZT, одержаних шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох випарників, та CdTe, ZnTe. Спектри виміряні при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 785 (CdTe, CZT.B1) і 633 (CZT.B2– CZT.B4, ZnTe) нм

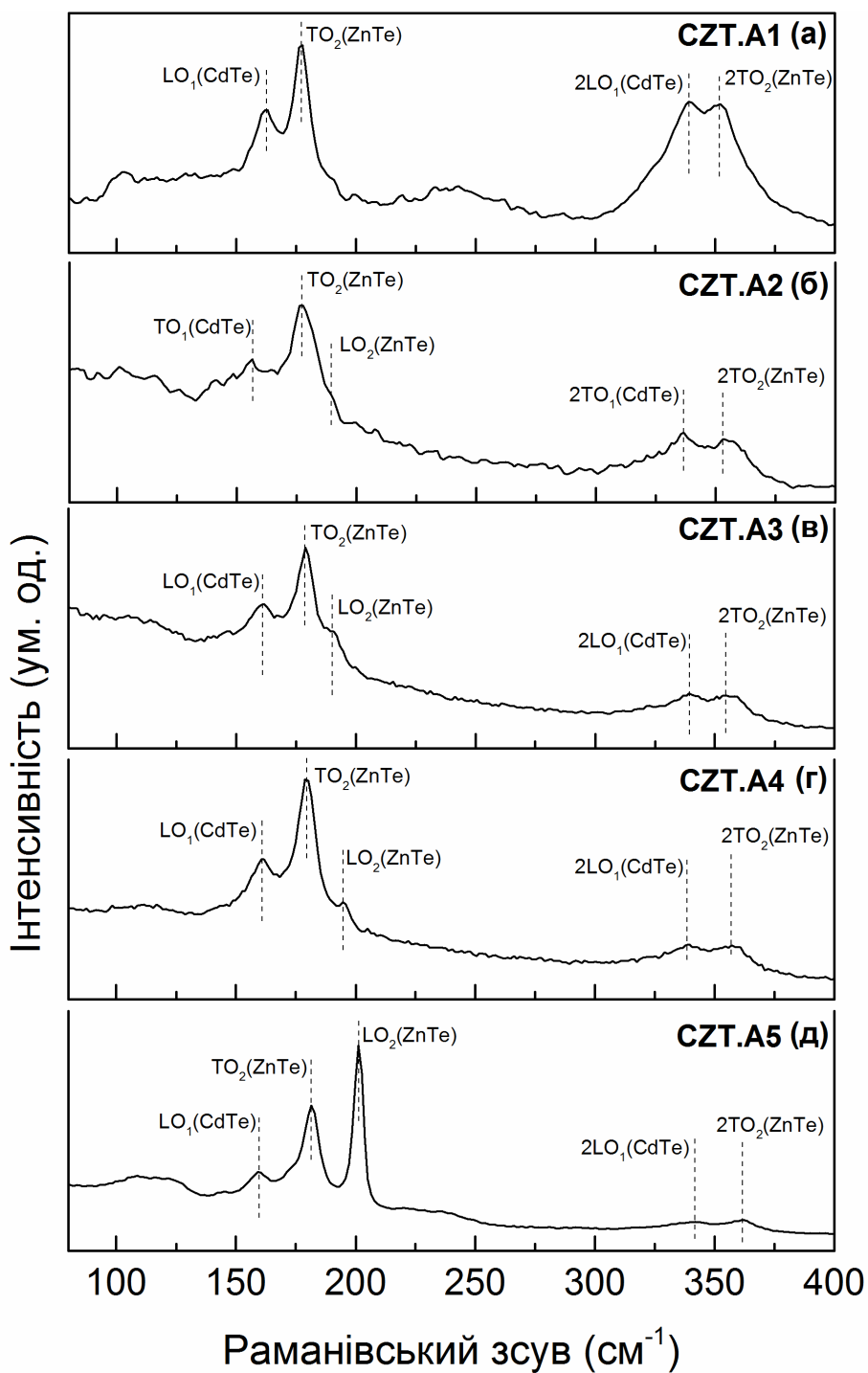


Рис. 4.8. Раманівські спектри плівок CZT, одержаних шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe. Спектри виміряні при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 785 нм

Пік на частоті близько 160 см^{-1} у раманівських спектрах зразків CZT.A3 - CZT.A5 ідентифіковано як моду $LO_1(\text{CdTe})$, оскільки частота даної моди злегка зменшується зі збільшенням значення x , а значення частоти добре корелює з довідниковими даними (рис. 4.6).

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

Установлено, що закономірності зміни частот мод фононних коливань зі зміною вмісту цинку, встановлені в роботі [77] для монокристалів CZT, діють і для полікристалічних плівок та можуть бути використані для ідентифікації мод на раманівських спектрах полікристалічних плівок твердих розчинів. В той же час, встановлено, що існують відмінності між залежностями «вміст цинку – частота мод фононних коливань», взятими з літературних даних, та експериментально одержаними результатами, а саме значення частот мод фононних коливань полікристалічних плівок та монокристалів дещо відрізнялися. Ця різниця може бути спричинена як впливом значного рівня мікронапружень кристалічної ґратки, присутніх у полікристалічних плівках CZT, так і відмінністю значень інтегральної концентрації цинку в об'ємі шару, визначеною за даними РСА, та концентрації цинку в точці, з якої знімався раманівський спектр.

З рис. 4.6 видно, що різниця в значеннях частоти мод фононних коливань між експериментально одержаними результатами та довідниковими даними є більшою для плівок CZT, нанесених шляхом співвипаровування

шихти CdTe та ZnTe з двох незалежних випарників. Причиною цього може бути більш високий рівень мікронапружень в порівнянні з плівками, що були одержані шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe з одного випарника, а також більша неоднорідність розподілу цинку в об'ємі зразків.

4.2. Вивчення розподілу компонент методом мікро-Раман [22]

Чітка видимість CdTe- та ZnTe- подібних мод на раманівських спектрах робить можливим детальний фазовий аналіз і вивчення просторового розподілу фаз в зразках. З цією метою проведено сканування поверхні зразків методом мікро-раман з використанням інфрачервоного лазера.

За параметр, що вказує на наявність вторинної фази телуру, прийнято відношення (R_{ZT}) інтенсивності (I_1) домінуючого піку моди $TO_2(\text{ZnTe})$ до інтенсивності (I_2) раманівського сигналу на частоті близько 122 cm^{-1} (частота моди $A_1(\text{Te})$), як це показано на рис. 4.7.

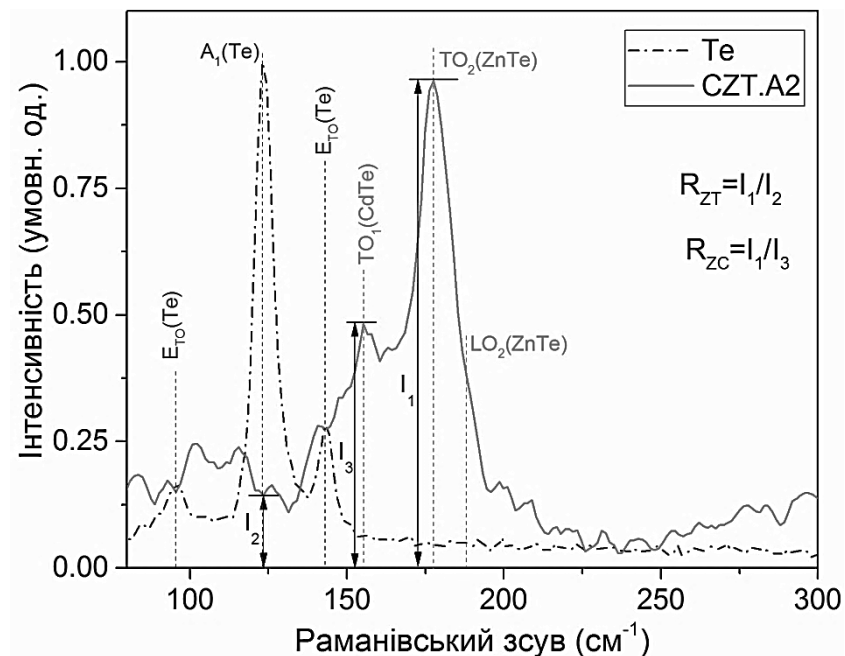


Рис. 4.7. Раманівський спектр кристала телуру (штрихована лінія) та зразка CZT.A2 (суцільна лінія)

Можливе утворення включень чистих ZnTe та CdTe вивчено методом мікро-раман шляхом побудови карти розподілу параметру R_{ZC} , що являється відношенням ($R_{ZC}=I_1/I_3$) інтенсивності моди $TO_2(\text{ZnTe})$ до інтенсивності найбільш інтенсивної CdTe- подібної моди ($TO_1(\text{CdTe})$ або $LO_1(\text{CdTe})$), як це показано на рис. 4.7. Таким чином, для аналізу вибрано найбільш інтенсивні та чітко видимі моди раманівських спектрів.

Варто зазначити, що фонова люмінесценція, Релеївське та поверхневе розсіювання можуть призвести до підвищеного рівня інтенсивності базової лінії на раманівських спектрах, а отже й до неправильної інтерпретації результатів щодо інтенсивності піків. Тому проведено корекцію базової лінії на раманівських спектрах.

Типова карта поверхневого розподілу параметру R_{ZT} для зразка CZT представлена на рис. 4.8. Як видно з рисунку, значення параметру R_{ZT} для зразка CZT.A2 змінюється від 3 до 25, а його відхилення від середнього значення параметру становить 11. Для точок зі значенням $R_{ZT} > 7$ наявність включень телуру є малоімовірною, оскільки інтенсивність I_1 є значно вищою, ніж I_2 . Наприклад, як видно з рис. 4.8 (а), інтенсивність I_2 на раманівському спектрі в точці з $R_{ZT} = 24,5$ не перевищує рівень фонового сигналу. Отже, для виявлення включень телуру, потрібно проводити аналіз точок з мінімальним значенням параметру R_{ZT} . Проте, аналіз раманівського спектру в точці з $R_{ZT} = 2$ показав, що підвищення інтенсивності I_2 спричинене підвищенням рівня фонового сигналу.

Подібний результат одержано для зразка CZT.A4, для якого відхилення від середнього значення параметру R_{ZT} становить близько 2. З раманівських спектрів в точках з максимальним та мінімальним значенням R_{ZT} , яке складало 7,8 та 3,8, відповідно, встановлено, що значення R_A знижується з підвищенням рівня фонового сигналу. В точці зі значенням $R_{ZT} = 3,8$ також не виявлено чітко видимих Те-подібних мод.

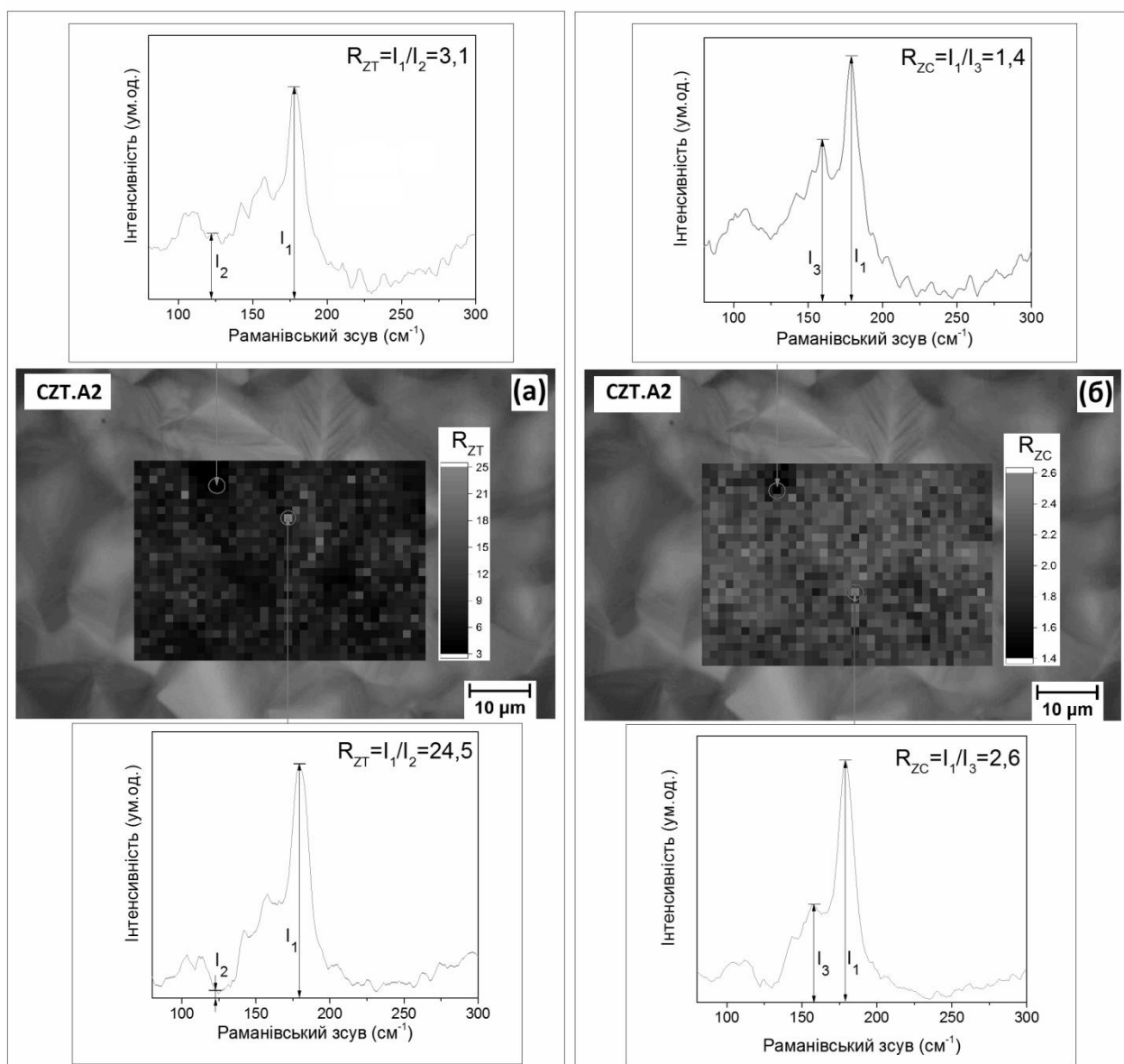


Рис. 4.8. Карти розподілу параметрів R_{ZT} (а) та R_{ZC} (б) для зразка CZT.A2 ($x=0,31$)

На картах розподілу параметру R_{ZT} для зразка CZT.A5 його відхилення від середнього значення складало 1,8. Інтенсивності I_1 та I_2 в точках з максимальним та мінімальним значенням R_{ZT} , що складало 6,5 and 2,9, відповідно, є близькими. Встановлено, що значення R_{ZT} змінювалося в залежності від інтенсивності широкого піку з вершиною близько 118 cm^{-1} . З урахуванням того, що частота цього піку є близькою до частоти моди $A_1(\text{Te})$, його важко пов'язати з включенням телуру, оскільки Te - подібні моди не є чітко видимими на спектрі.

Карта розподілу параметра R_{ZC} для зразка CZT.A2 представлена на рис. 4.8 (б). Як видно з рисунку, відхилення від середнього значення параметру R_{ZC} для зразка CZT.A2 становить 0,6. Для зразків CZT.A4 та CZT.A5 відхилення від середнього значення параметру R_{ZC} становить 0,25 та 0,5, відповідно. У випадку зразка CZT.A5 розподіл параметру R_{ZC} був досить рівномірним, скупчень точок з близьким значенням R_{ZC} не виявлено. На карті розподілу параметра R_{ZC} для зразка CZT.A2 виявлено скупчення точок зі значенням R_{ZC} близько 1,4 та 2,5. Також скупчення точок зі значенням R_{ZC} близько 1,7 та 2,2 були виявлені на карті розподілу параметра R_{ZC} для зразка CZT.A4. В результаті аналізу раманівських спектрів не виявлено включень вторинних фаз, а саме чистих сполук CdTe чи ZnTe .

Виникнення скупчень точок з близькими значеннями параметрів R_{ZC} та R_{ZT} може бути спричинено локальним відхиленням вмісту металів від середнього значення, також причиною цього може бути зміна рівня фонового сигналу як результат впливу шорсткості поверхні на розсіяння лазерного випромінювання.

Беручи до уваги те, що найбільше відхилення від середнього значення параметрів R_{ZT} та R_{ZC} має зразок CZT.A2 з найбільшим розміром зерна, можна зробити висновок, що значення параметрів R_{ZT} та R_{ZC} варіюються під впливом шорсткості поверхні на розсіяння збуджувального лазерного випромінювання, а не від наявності вторинних фаз.

4.3. Вивчення розподілу компонент методом мікро-РВІП [22]

Типові спектри РВІП, одержані після опромінення пучком протонів довільних ділянок на поверхні зразків CZT, представлені на рис. 4.9. Згідно до симуляції SRIM [150], глибина проникнення протонів складала близько 11-12 мкм. Як видно з рис. 4.9, на спектрах спостерігаються лише лінії від компонент твердого розчину (Cd, Zn, Te), що свідчить про високу хімічну чистоту плівок (роздільна здатність методу становить 3×10^{-4}). Аналіз характеристичних спектрів (РВІП) крім цього дозволив визначити елементний склад плівок CZT (таблиця 4.1).

З метою оцінки достовірності даних, одержаних методом РВІП, порівняно концентрації компонент твердого розчину, виміряні методами РВІП та РСА (таблиця 4.1). Як видно з таблиці, значення x , одержані методом РВІП, добре корелюють зі значеннями, розрахованими раніше за параметром кристалічної ґратки за даними РСА. Таким чином, метод РВІП може бути застосований для оцінки елементного складу плівок CZT.

Для оцінки розподілу складових елементів сполуки в об'ємі плівки проведено сканування її поверхні плівок пучком протонів (μ -РВІП). Площа сканування складала 250×250 мкм², одночасно розмір ділянки поверхні з якої знімався спектр РВІП складав 5 мкм. Карти розподілу цинку були одержані в результаті обробки спектрів з використанням Zn K- α лінії з енергією 8,64 кеВ, яка добре виділяється та не має перекриттів з іншими лініями. Обробка ліній Cd L- α з енергією 3,13 кеВ та Te L- α з енергією 3,77 кеВ дозволила визначити розподіл атомів кадмію та телуру, відповідні карти розподілу для плівок CZT представлені на рис. 4.10.

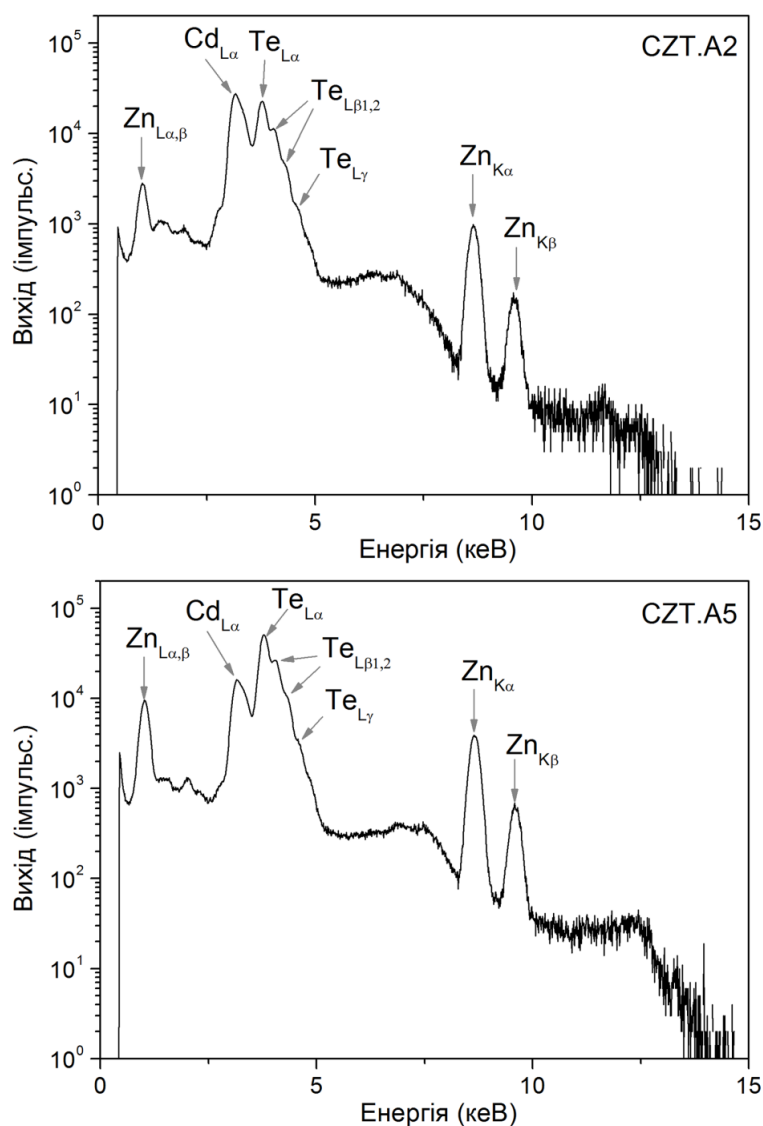


Рис. 4.9. Сумарні спектри РВІП від зразків CZT.A2 та CZT.A5

Таблиця 4.1

Результати визначення елементного складу плівок CZT методами РМА, РСА та РВІП

Зразок	РМА				РСА				РВІП			
	Концентрація, ат.%			x	Концентрація, ат.%			x	Концентрація, ат.%			x
	Cd	Zn	Te		Cd	Zn	Te		Cd	Zn	Te	
CZT.A2	33,8	21,3	44,9	0,39	34,5	15,5	50	0,31	31,3	18	50,7	0,37
CZT.A3	28,3	26,2	45,5	0,48	27	23	50	0,46	26,9	22,7	50,4	0,46
CZT.A4	19,3	34,4	46,3	0,64	17,5	32,5	50	0,65	15,9	33,8	50,3	0,68
CZT.A5	12,0	42,7	45,3	0,78	11,5	38,5	50	0,77	9,9	39,8	50,3	0,80

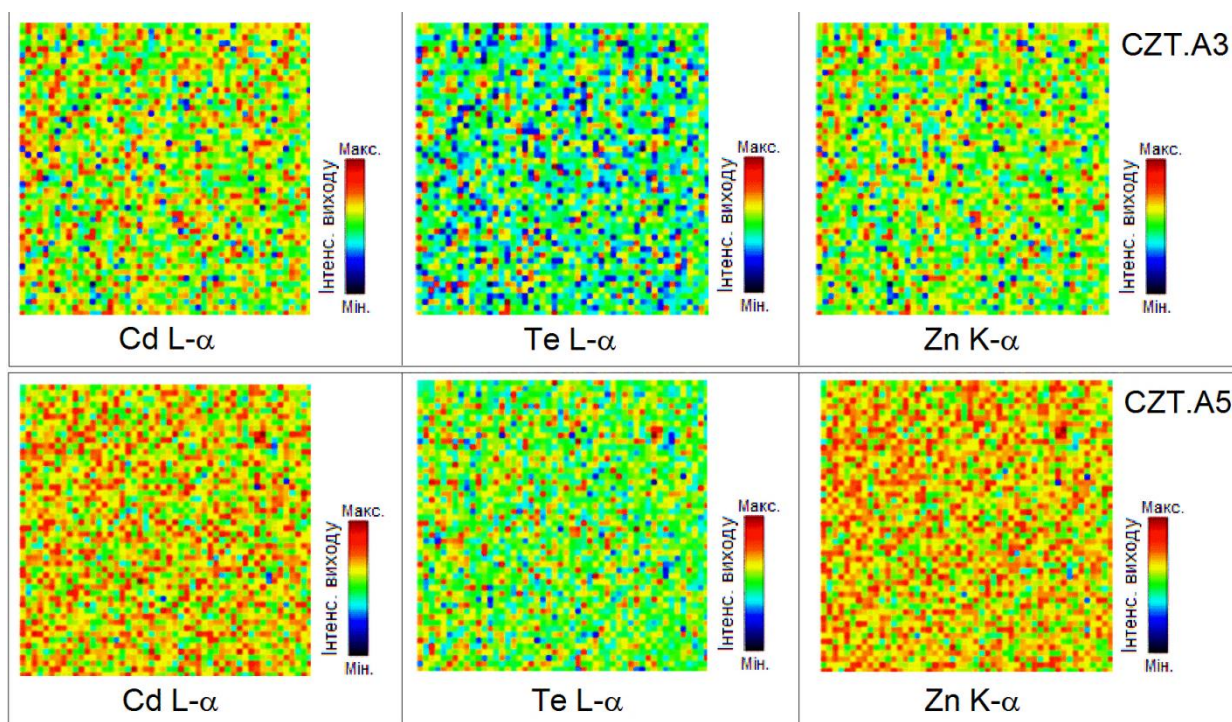


Рис. 4.10. Карти розподілу хімічних елементів в зразках CZT.A3 та CZT.A5, одержані методом μ -РВІП з площі сканування 250×250 мкм² за глибини шару близько 11 мкм

На шкалах біля карт, наведених на рис. 4.10, вказано вихід в кожному пікселі кількості квантів характеристичного рентгенівського випромінювання, індукованого сфокусованим протонним пучком в діапазоні енергій, що відповідають К-лінії (Zn) та L-лінії (Cd та Te) на спектрі рис. 4.9. На шкалах наведені нормалізовані значення вихідного сигналу з використанням умовних кольорів, тому числові значення не представлені. Встановлено, що відмінність виходу характеристичного рентгенівського випромінювання в кожному пікселі знаходиться на рівні статистичного розкиду, тому можна констатувати, що компоненти твердого розчину розподілені за площею зразків досить однорідно. Таким чином, показано, що з точністю методу, зміни складу твердого розчину за площею плівок не виявлено, як не виявлено преципітатів Te, Cd, Zn з розмірами більшими 5 мкм.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що раманівські спектри від плівок CZT демонстрували характерну для твердих розчинів двомодову поведінку і включали моди поздовжніх (LO) та поперечних (TO) CdTe- та ZnTe- подібних коливань. За результатами раманівських досліджень для полікристалічних плівок CZT одержано залежність частот мод фононних коливань від концентрації цинку. Ця залежність добре корелює з теорією оптичних фононних коливань у твердих розчинах CZT, проте виявлені деякі відмінності в значеннях частот мод полікристалічних плівок в порівнянні з монокристалами, що може бути спричинено впливом мікронапружень кристалічної ґратки, що виникають в плівках.

2. В результаті вивчення розподілу компонент методом мікро-раман встановлено, що на поверхні плівок CZT відсутні включення вторинних фаз, таких як Te, CdTe чи ZnTe.

3. На спектрах РВІП, одержаних з довільних ділянок поверхні плівок CZT, виявлено лише піки, що відповідають компонентам твердого розчину, а саме Cd, Zn, Te. Значення атомних концентрацій компонент, одержані за даними РВІП, добре корелюють з результатами, одержаними методами РСА та РМА.

4. В результаті аналізу карт розподілу компонент, одержаних методом μ -РВІП, встановлено, що компоненти розподілені рівномірно за площею, з точністю методу не виявлено включень Te, Cd, Zn. Зокрема, враховуючи високу просторову роздільну здатність методу μ -РВІП, що становить 5 мкм, та високу чутливість, можна також зробити висновок про відсутність мікро-преципітатів вторинних фаз. Таким чином, одержані однофазні плівки твердих розчинів, які не містять сторонніх фаз.

РОЗДІЛ 5

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CZT

5.1. Електрофізичні властивості та фоточутливість детекторів на основі плівок CZT [24]

Детектори жорсткого випромінювання являють собою багатошарову структуру з фото чутливим шаром CZT та струмопровідними контактами до нижньої та верхньої поверхні цього шару. Таким чином, для створення фотопровідного пристрою необхідно сформувати омичний контакт до напівпровідникового матеріалу. Щоб одержати омичний контакт до матеріалу з p -типом провідності, потрібен метал з більшою роботою виходу (W_M), ніж спорідненість до електрона напівпровідника (W_S). У зв'язку з цим, для утворення омичного контакту з CZT p -типу ($W_S \sim 4,6$ eV) був використаний Au ($W_M = 4,7$ eV) [102]. Для забезпечення дифузії матеріалу контактів у верхній шар плівки та створення омичного контакту до напівпровідника одразу після нанесення контактів проводився відпал багатошарової структури приладу. Конструкція детектора жорсткого випромінювання та його зовнішній вигляд наведені на рис. 5.1.

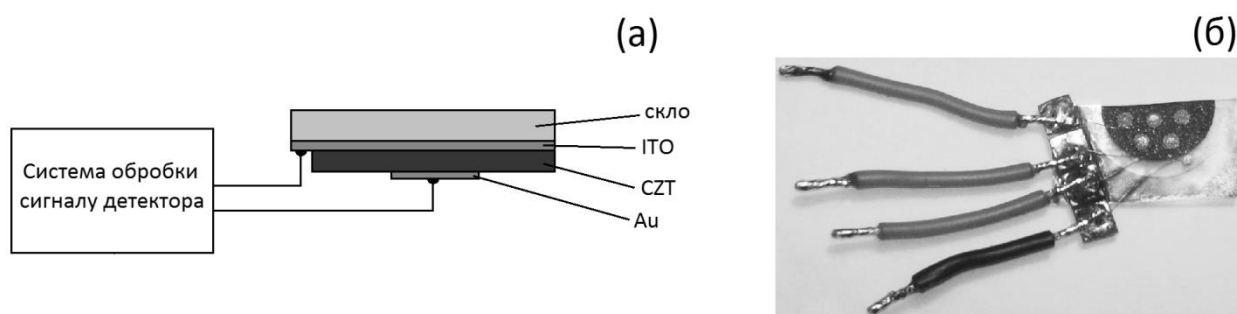


Рис. 5.1. Конструкція детектора жорсткого випромінювання на основі товстих плівок CZT (а) та зовнішній вигляд виготовленого прототипу детектора (б)

З метою вивчення типу контакту, що утворюється між CZT та Au, додатково було одержано плівку CZT ($x=0,11$) на підкладці зі скла. На поверхню плівки було нанесено планарні золоті контакти, відстань між контактами складала 0,2 мм. На рис. 5.2 (г) представлена ВАХ одержаної структури Au/CZT/Au для прикладеної напруги зміщення, що змінювалась в діапазоні від -100 до 100 В. Як видно з рисунку, ця характеристика має лінійну форму, що свідчить про формування саме омичного контакту між Au та CZT.

На рис. 5.2 (а-в) представлені темнові ВАХ детектора на основі структури ITO/CZT/Au. Як видно з рисунку, вони мають нелінійну форму, що може бути спричинено утворенням гетеропереходу в структурі між плівкою CZT *p*-типу провідності та підшаром ITO *n*-типу провідності [12, 17], що нанесений на скло.

Значення темнового питомого опору ρ плівок CZT, розраховані за напруги 100 В, представлені в табл. 5.1. Як і очікувалося, зі збільшення концентрації цинку питомий опір матеріалу збільшується, що спричинено збільшенням його ширини $3Z$.

На рис. 5.3 наведені характеристики «густина струму - напруга» для детекторів на основі сандвіч-структури ITO/CZT/Au. Вони, одержані як у темноті, так і під дією випромінювання білого світлодіоду при різній потужності випромінювання. В роботах [4, 96, 105] показано, що цілий ряд характеристик детекторів жорсткого випромінювання можуть бути знайдені при заміні рентгенівського та гамма-випромінювання освітленням звичайним білим світлом, оскільки дія цих випромінювань фізично подібна. Саме тому в вивчалися як темнові, так і світлові ВАХ створених детекторів.

Як видно з рис. 5.3, при рівному значенні напруги зміщення густина струму при освітленні є вищою в порівнянні з густиною темного струму, що спричинено генерацією вільних носіїв заряду (дірок) під дією світла.

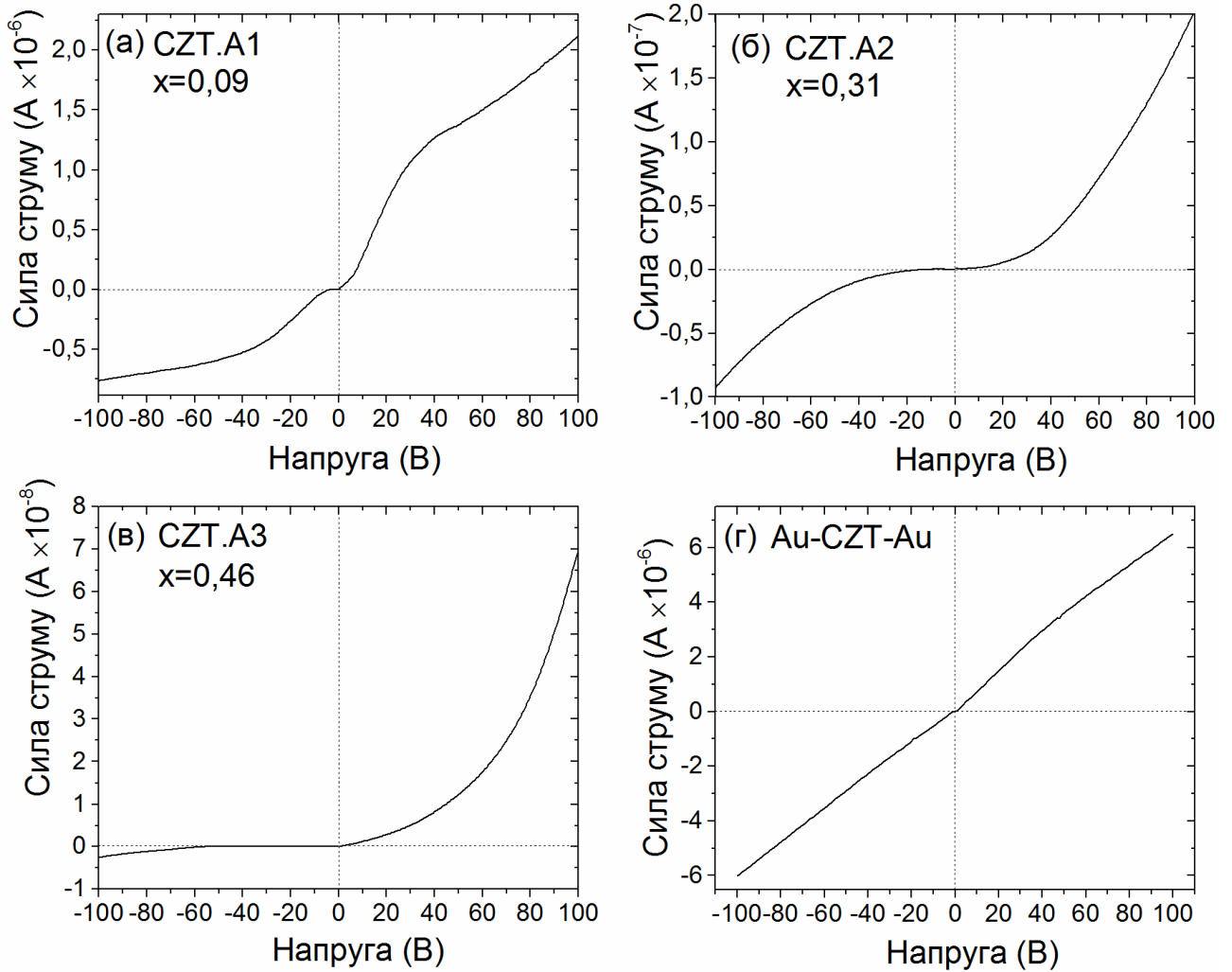


Рис. 5.2. Темнові вольт-амперні характеристики структур ІТО/CZT/Au (а - в) та вольт-амперна характеристика структури Au/CZT/Au з планарними контактами (г)

Таблиця 5.1

Питомий опір плівок CZT

Зразок	x	ρ , Ом \times см
CZT.A1	0,09	$2,0 \times 10^8$
CZT.A2	0,31	$4,0 \times 10^9$
CZT.A3	0,46	$6,5 \times 10^9$

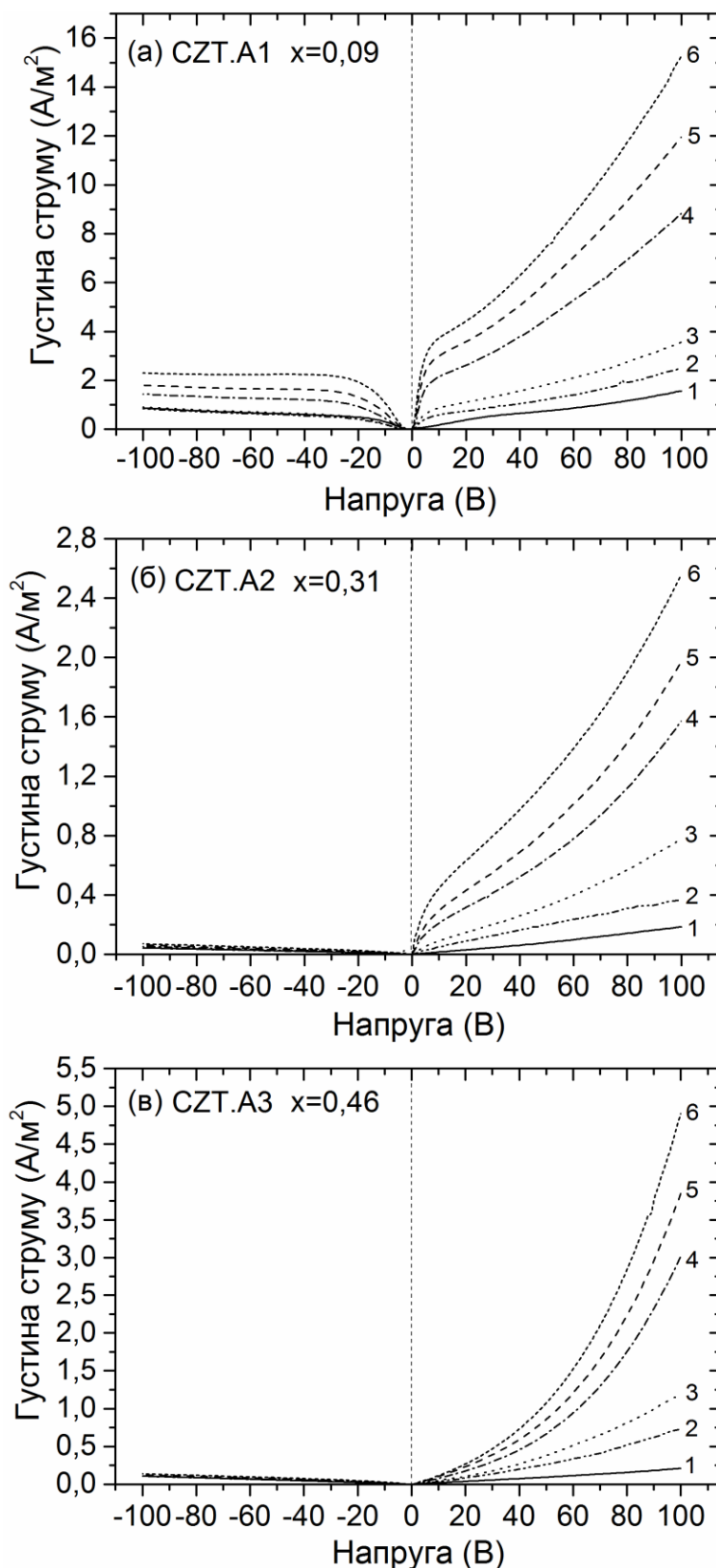


Рис. 5.3. Характеристики «напруга - густина струму» детекторів на основі сандвіч-структур ІТО/СЗТ/Аu в темноті та при освітленні білим світлом з різною потужністю P_L : темнові умови (1), $3,5 \text{ мВ/см}^2$ (2), $5,7 \text{ мВ/см}^2$ (3), $29,9 \text{ мВ/см}^2$ (4), $53,7 \text{ мВ/см}^2$ (5), $91,9 \text{ мВ/см}^2$ (6)

Критерієм, за яким проводилася оцінка фоточутливості детекторів, вважалось відношення R_J значення густини струму J_{light} під дією світла до густини струму J_{dark} в темноті ($R_J = J_{light}/J_{dark}$) для плівок CZT. Значення R_J , розраховані для ряду значень напруги зміщення та потужності світлового випромінювання, представлені в табл. 5.2.

Як видно з табл. 5.2, найменші значення напруги зміщення та потужності світлового випромінювання, при яких відношення R_J є близьким до 2, складають $U_{зм}= 25$ В та $P_L=3,5$ мВ/см², відповідно.

Для всіх досліджуваних зразків значення параметру R_J збільшувалося пропорційно збільшенню потужності світлового випромінювання і досягало максимального значення при потужності світла $P_L=91,9$ мВ/см². Зі збільшенням концентрації цинку в плівках CZT значення R_J зростає, що свідчить про збільшення їх фоточутливості.

Таблиця 5.2

Фоточутливість детекторів на основі плівок CZT

CZT.A1, $x=0,09$					
Параметр	R_J				
$U_{зм}$, В	$P_L=3,5$ мВ/см ²	$P_L=5,7$ мВ/см ²	$P_L=29,9$ мВ/см ²	$P_L=53,7$ мВ/см ²	$P_L=91,9$ мВ/см ²
25	1,7	2,6	6,1	8,2	10,2
50	1,6	2,5	6,0	8,1	10,0
75	1,6	2,4	6,0	8,1	10,2
100	1,6	2,3	5,6	7,6	9,7
CZT.A2, $x=0,31$					
25	2,9	4,7	9,8	13,2	19,1
50	2,6	4,1	8,2	10,7	15,0
75	2,2	4,0	7,8	10,0	13,5
100	2,0	4,2	8,5	10,7	13,9
CZT.A3, $x=0,46$					
25	2,4	3,1	5,2	6,9	8,1
50	2,8	4,1	7,3	9,4	11,7
75	3,2	5,0	10,5	13,4	17,0
100	3,5	5,7	14,4	18,4	23,4

Дослідження впливу напруги зміщення $U_{зм}$, що була прикладена до детектора, на значення параметру фоточутливості R_f показало, що при збільшенні $U_{зм}$ від 50 до 100 В, для зразків CZT.A1 та CZT.A2 значення R_f змінювалося в незначних межах, в той час як для зразка CZT.A3 значення R_f зросло в два рази.

В результаті проведених досліджень встановлено, що одержані плівки CZT є чутливими до світлового випромінювання видимого діапазону, тому доцільним є вивчення їх чутливості до радіаційного випромінювання.

5.2. Дослідження чутливості детекторних структур на основі плівок CZT до жорсткого радіаційного випромінювання

Результати вимірювання чутливості детекторних структур на основі плівок CZT до жорсткого радіаційного випромінювання представлені в табл. 5.3. Як видно за таблиці, за дії радіаційного випромінювання значення сили струму детекторів I_{expos} було більшим, ніж сила струму I_{dark} за відсутності випромінювання.

На рис 5.4 представлені часові діаграми відклику на радіаційне випромінювання для детекторів жорсткого випромінювання на основі полікристалічних плівок CZT. Аналогічно до [14] на часових діаграмах рис. 5.4 спостерігалися експоненційне зростання та спад сили струму детектора при увімкненні та вимкненні випромінювання, відповідно.

Таблиця 5.3

Чутливість детекторів на основі плівок CZT жорсткого радіаційного випромінювання

Зразок	x	I_{dark} , А	I_{expos} , А
CZT.A1	0,09	$2,48 \times 10^{-6}$	$2,83 \times 10^{-6}$
CZT.A2	0,31	$4,27 \times 10^{-7}$	$4,66 \times 10^{-7}$
CZT.A3	0,46	$8,20 \times 10^{-7}$	$8,39 \times 10^{-7}$

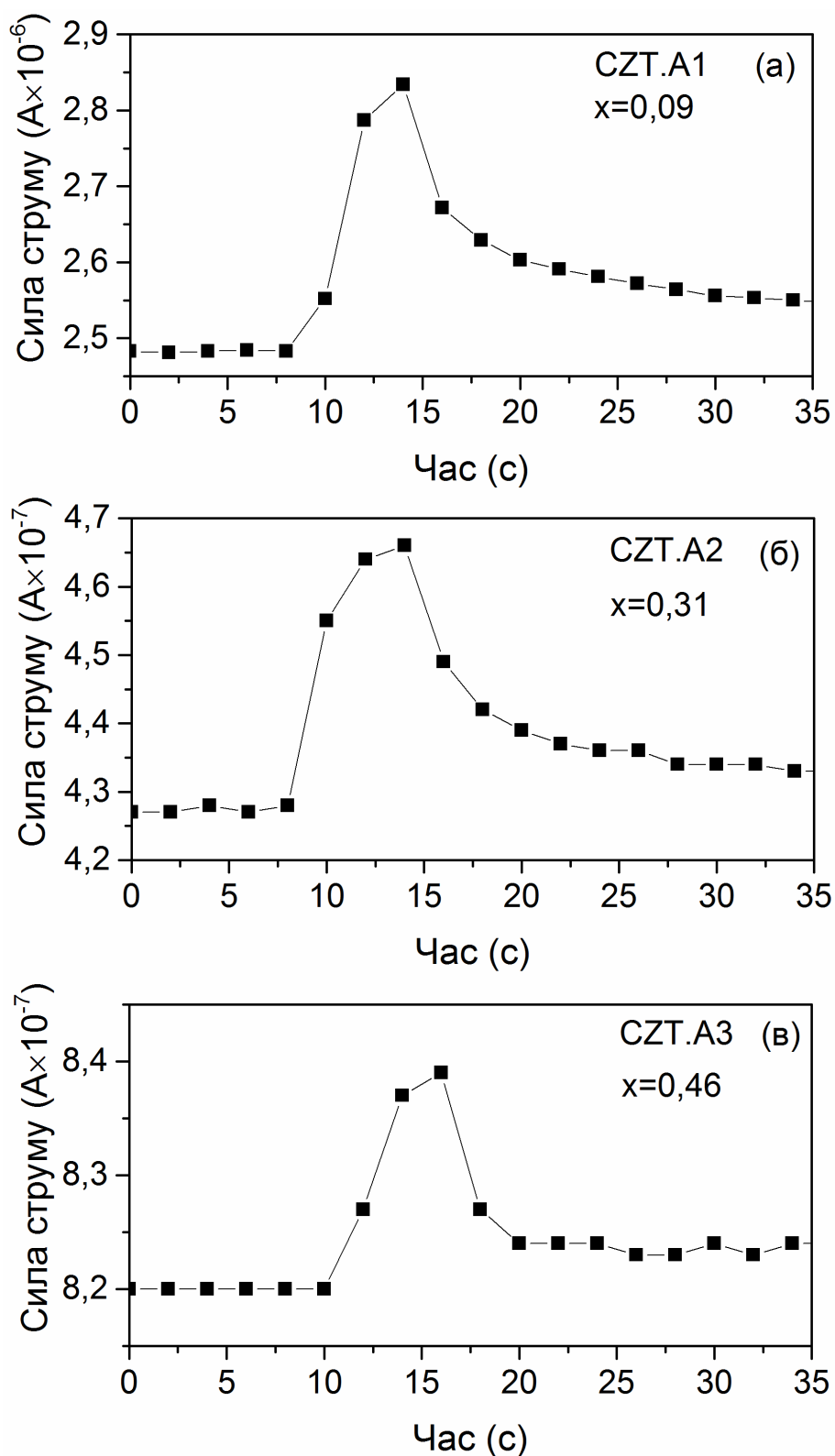


Рис. 5.4. Часові діаграми відклику на радіаційне випромінювання для детекторів на основі зразків CZT.A1 - CZT.A3 (а - в)

В загальному випадку, чутливість досліджуваних детекторів до радіаційного випромінювання є нижчою, порівняно з детекторами на основі полікристалічних плівок CZT, що досліджувалися в роботі [14].

Низька чутливість детектора може бути спричинена рекомбінацією на пастках вільних носіїв заряду, згенерованих під дією радіаційного випромінювання. Для визначення впливу цього фактору на проходження струму в матеріалі необхідно провести детальне дослідження типів пасток, які впливають на рекомбінацію вільних носіїв заряду в детекторі.

5.3. Моделювання рекомбінаційних процесів в детекторних структурах на основі плівок CZT [24]

З метою визначення типів пасток, що обумовлюють рекомбінацію вільних носіїв заряду в детекторі та впливають на робочі характеристики детектора, проведено вивчення часових характеристик фотовідклику детекторів на основі плівок CZT.

На рис. 5.5 (а) представлено типову для одержаних шарів CZT залежність сили струму детектора від часу. Після увімкнення світла на часовій діаграмі спостерігається гострий пік, після цього слідує спад струму до рівноважного стану, що відповідає значно меншому рівню сигналу. Аналогічна форма фотовідклику була одержана в [151, 152] для монокристалічних CZT детекторів рентгенівського випромінювання. Виникнення піку та спад струму до рівноважного стану спричинені генерацією електронно-діркових пар та заповненням пасток, що обов'язково присутні в напівпровідниковому матеріалі, вільними носіями заряду, утвореними в результаті дії світла [151, 152]. Після вимкнення збуджувального випромінювання на часовій діаграмі спостерігається спад струму, спричинений рекомбінацією додаткових вільних носіїв заряду. На Рис. 5.5 (б - г) показані часові залежності спадаючого фронту фотовідклику для зразків CZT.A1 – CZT.A3.

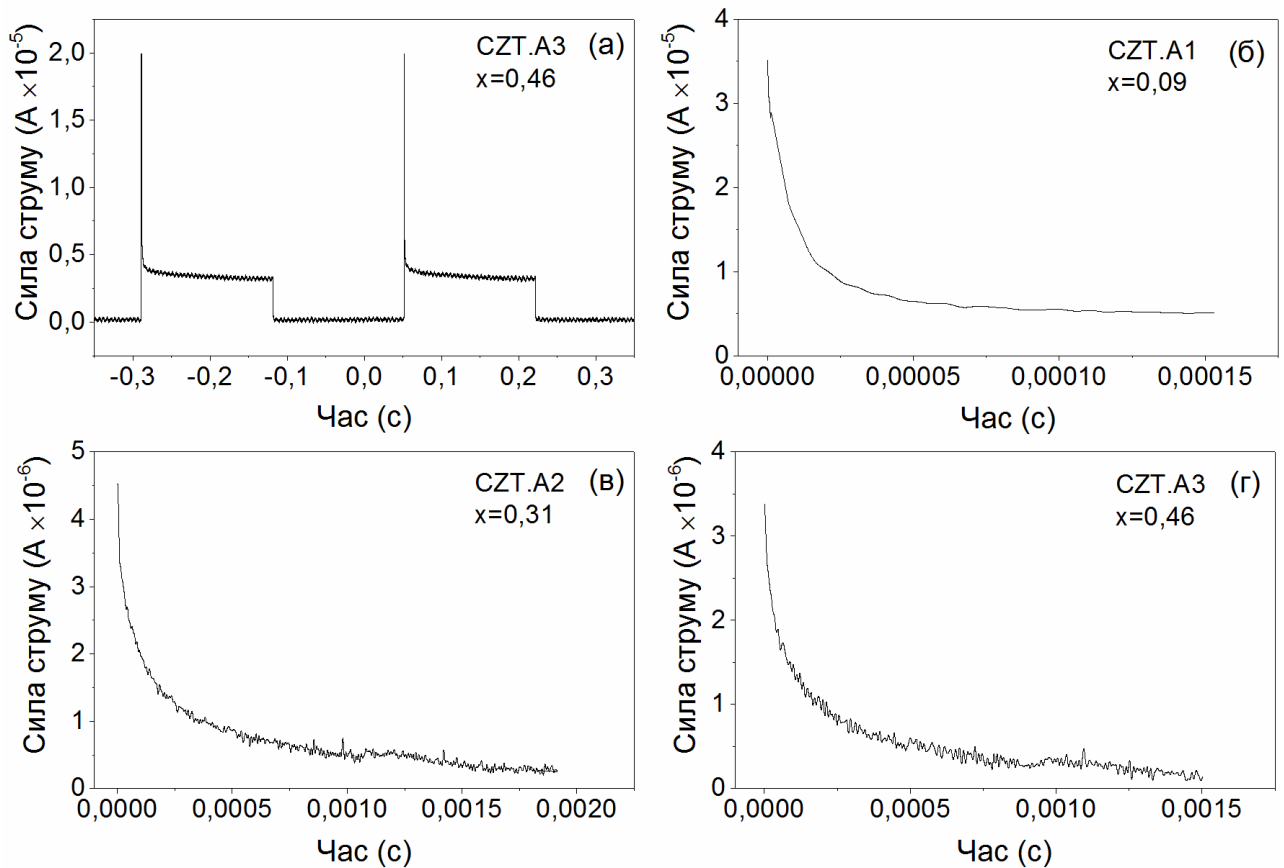


Рис. 5.5. Часова діаграма фотовідклику детектора на основі зразка CZT.A3 (а), та форма спадаючого фронту фотовідклику для зразків CZT.A1- CZT.A3 (б-г)

За формою спадаючого фронту сигналу фотовідклику після вимкнення збуджувального випромінювання згідно з методикою наведеною у [112] визначено час життя носіїв заряду t_{tr} у матеріалі, що складав 2×10^{-5} с, $6,5 \times 10^{-5}$ с та $7,1 \times 10^{-5}$ с, для зразків CZT.A1, CZT.A2 та CZT.A3 відповідно.

Рухливість носіїв заряду визначено за їх часом життя з використанням співвідношення $\mu = \frac{l^2}{U_{зм} \cdot t_{tr}}$, де l – товщина плівки; $U_{зм}$ – напруга зміщення.

Для різних зразків рухливість дірок складала: $\mu_h = 0,0231$ см²/В·с (CZT.A1), $\mu_h = 0,0106$ см²/В·с (CZT.A2), $\mu_h = 0,0061$ см²/В·с (CZT.A3). Тобто вона зменшувалася при збільшенні вмісту цинку в зразках.

Одержані значення рухливості дірок у подальшому використано для розрахунку їх концентрації за співвідношенням $\sigma = p \cdot q_h \cdot \mu$, де q_h – заряд дірки; p – концентрація дірок; σ – питома провідність матеріалу.

Для вивчення процесів, що відбуваються при освітлені зразків розглянемо більш детально часову залежність концентрації вільних носіїв заряду після вимкнення збуджувального випромінювання.

Величина фотоструму пропорційна концентрації вільних носіїв. Тому у нашому випадку зміну фотоструму більш зручно розглядати як зміну концентрації дірок, яка входить у співвідношення (2.11) - (2.16).

Після вимкнення світлового випромінювання процеси генерації вільних дірок під дією світла припиняються, і домінуючими стають процеси рекомбінації з участю одного чи кількох типів пасток присутніх у матеріалі.

Спочатку моделювання проводилося для випадку рекомбінації вільних дірок з участю пасткових центрів одного типу. Розрахунок часової залежності концентрації вільних дірок проводився з використанням співвідношення (2.16), при цьому виконувався підбір значень параметрів моделі p_i , S_p , E_r , p_0 та p_{i0} в зазначених діапазонах з метою досягнення значення $Adj.R^2$ близького до 1.

Значення сталих, що використовувалися для моделювання фізичних процесів у матеріалі при збудженні світлом, наведені в таблиці 5.4.

Згідно з літературними даними, для твердого розчину CZT енергія залягання пасток E_r звичайно лежить в діапазоні від 0,011 еВ [153] до 0,940 еВ [154], проте найбільш часто виявляються пасткові та рекомбінаційні

Таблиця 5.4

Величини, що використовувалися при моделюванні

Параметр	Значення
v , см/с	1×10^7
p_v , см ⁻³	$1,8 \times 10^{19}$
k , еВ/К	$8,62 \times 10^{-5}$
T , К	300
I , 1/(см ² ×с)	2×10^{17}

центри з енергіями залягання $E_r = 0,17, 0,25$ та $0,45$ eВ [95–99]; переріз захоплення дірок цими центрами S_p варіюється в діапазоні від 10^{-19} до 10^{-15} см²; концентрація пасток p_i змінюється в діапазоні від 10^9 до 10^{13} см⁻³ [96]. Значення перерізу захоплення фотона q становить близько 2×10^{-15} см² [155].

На рис. 5.6 представлена експериментально одержана часова залежність концентрації вільних дірок для зразка CZT.A2 (тонка суцільна лінія) та залежність, розрахована із застосуванням запропонованої моделі (штрихована лінія). Установлено, що на всьому діапазоні допустимих значень параметрів p_i, S_p, E_r, p_0 та p_{i0} параметр $Adj.R^2$ приймає значення менше 0,5, таким чином модель рекомбінації з участю пасток одного типу не дає можливості відтворити форму реальної часової залежності концентрації вільних дірок для досліджуваних зразків.

Для випадку, якщо рекомбінація відбувається за участю пасткових центрів двох різних типів, шляхом підбору в діапазоні допустимих значень одержано оптимальні значення параметрів p_i, S_p, E_r, p_0 та p_{i0} для складових $p_1(t)$ та $p_2(t)$, при яких показник $Adj.R^2$ є близьким до 1, а отже співпадіння між результатами розрахунків часової залежності концентрації вільних дірок з використанням співвідношення (2.17) та експериментальними даними для досліджених зразків є високим. На рис. 5.6 (суцільна товста лінія) представлена залежність, одержана для зразку CZT2 із застосуванням описаної моделі.

Оптимальні значення параметрів моделі для усіх досліджених зразків представлено в таблиці 5.5.

Аналіз результатів моделювання дозволяє стверджувати, що на процеси рекомбінації носіїв у досліджуваних зразках CZT суттєво впливає наявність локалізованих центрів двох типів.

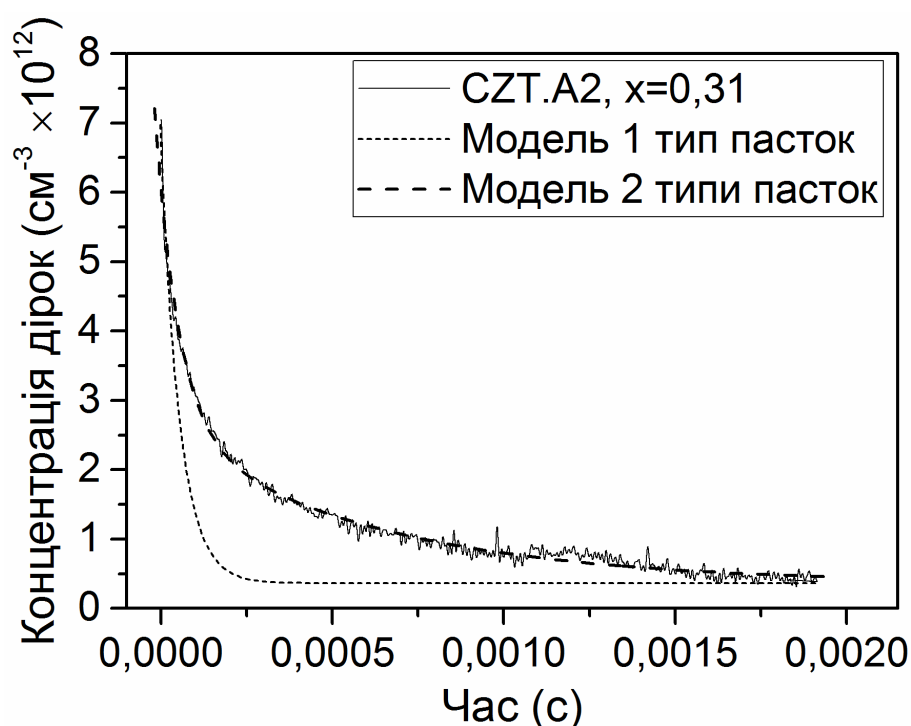


Рис. 5.6. Часова діаграма фотовідклику детектора на основі зразка CZT з $x = 0,46$ (а), та модель часової залежності концентрації вільних дірок після вимкнення збуджувального випромінювання у випадку рекомбінації носіїв заряду на пастках одного типу (коротка пунктирна лінія), на пастках двох типів (довга пунктирна лінія). Суцільна лінія - експериментальні дані для зразка CZT.A2

Таблиця 5.5

Оптимальні значення параметрів, що були підібрані при моделюванні

	CZT.A1	CZT.A2	CZT.A3
$Adj.R^2$	0,99824	0,9884	0,98664
$p_{i(1)}, \text{cm}^{-3}$	$2,25 \times 10^{15}$	$3,48 \times 10^{13}$	$4,41 \times 10^{13}$
$S_{p(1)}, \text{cm}^2$	$1,30 \times 10^{-18}$	$4,13 \times 10^{-18}$	$5,43 \times 10^{-18}$
$E_{r(1)}, \text{eV}$	0,45	0,45	0,44
$p_{0(1)}, \text{cm}^{-3}$	$1,00 \times 10^{13}$	$4,19 \times 10^{12}$	$7,76 \times 10^{12}$
$p_{i0(1)}, \text{cm}^{-3}$	$2,77 \times 10^{14}$	$1,12 \times 10^{13}$	$2,37 \times 10^{13}$
$p_{i(2)}, \text{cm}^{-3}$	$8,90 \times 10^{15}$	$5,73 \times 10^{14}$	$6,88 \times 10^{14}$
$S_{p(2)}, \text{cm}^2$	$5,48 \times 10^{-19}$	$1,33 \times 10^{-18}$	$2,08 \times 10^{-18}$
$E_{r(2)}, \text{eV}$	0,18	0,27	0,27
$p_{0(2)}, \text{cm}^{-3}$	$1,02 \times 10^{14}$	$1,00 \times 10^{10}$	$4,57 \times 10^{12}$
$p_{i0(2)}, \text{cm}^{-3}$	$4,02 \times 10^{15}$	$1,30 \times 10^{14}$	$2,19 \times 10^{14}$

Значення енергії залягання пасток, що були одержані в результаті підбору оптимальних значень параметрів, виявилися наступними: для зразка з низькою концентрацією цинку ($x=0,09$) $E_{r(1)}=0,45$ еВ та $E_{r(2)}=0,18$ еВ, для зразків з більш високим вмістом цинку ($x=0,31$ та $x=0,46$) $E_{r(1)}=0,45$ еВ та $E_{r(2)}=0,27$ еВ. Відмінність значення енергії залягання пастки $E_{r(2)}$, що становить 0,18 еВ та 0,27 еВ для зразків з низькою та високою концентрацією цинку відповідно, може бути спричинена тим, що матеріал з високою концентрацією цинку має більшу ширину ЗЗ, що в свою чергу впливає на глибину залягання пастки. Одержані в результаті моделювання значення параметрів пасток (енергія залягання та переріз захоплення носія заряду) добре узгоджуються з даними, одержаними у роботах [95–98]. Порівняння розрахованих значень енергій залягання пасток та теоретично визначених енергій іонізації основних точкових дефектів в CdTe та ZnTe [156] показало, що мілкі та глибокі пастки можуть бути пов'язані з вакансіями в підгратці металу та міжвузловими атомами телуру, відповідно.

Таким чином, встановлено, що низька чутливість зразків до жорсткого радіаційного випромінювання може бути спричинена впливом двох факторів: наявністю власних точкових та об'ємних дефектів у плівках (дислокацій, меж зерен, тощо). Як було встановлено в результаті дослідження часових залежностей фотовідклику та їх моделювання, значний вплив на фоточутливість плівок здійснює рекомбінація носіїв на точкових дефектах матеріалу. Беручи до уваги результати аналізу структурних, субструктурних та електрофізичних властивостей плівок, можна стверджувати, що зниження кристалічної якості плівок зі зростанням вмісту цинку призводить до зменшення концентрації вільних носіїв заряду. Таким чином, однією з умов для підвищення чутливості плівок CZT до радіаційного та світлового випромінювання є покращення їх кристалічної якості та одержання плівок з більшим розміром зерна.

Висновки до розділу 5

1. Вольт-амперна характеристика структури Au/CZT/Au мала лінійну форму, що свідчить про утворення омичного контакту між CZT та Au. Питомий опір плівок CZT зростає зі збільшенням вмісту цинку від $x=0,09$ до $x=0,46$ і складає від $2,0 \times 10^8$ до $6,5 \times 10^9$ Ом·см, відповідно.

2. Установлено, що плівки CZT є фоточутливими до світлового випромінювання видимого діапазону. Фоточутливість плівок зі збільшенням в них вмісту цинку від $x=0,09$ до $x=0,46$ зростала, про що свідчить збільшення відношення густини струму при освітленні до густини темного струму від 9,7 до 23,4 рази.

3. Проведено дослідження відклику прототипів детекторів на радіаційне випромінювання. Найвищу чутливість показав детектор на основі плівки CZT з $x = 0,09$, сила струму детектора під час дії радіаційного випромінювання з енергією 59,32 кеВ складала $I_{expos}=2,83 \times 10^{-6}$ А, за відсутності випромінювання $I_{dark}=2,48 \times 10^{-6}$ А.

4. З аналізу часових діаграм фотовідклику, одержаних при опроміненні зразків пульсуючим випромінюванням білого світлодіоду, розраховано рухливість дірок. Вона зменшувалася зі збільшенням вмісту цинку в плівках від $\mu_h=0,0231$ см²/В·с ($x=0,09$) до $\mu_h=0,0061$ см²/В·с ($x=0,46$).

5. Запропоновано модель, що описує процеси спаду фотоструму, яка базується на існуванні в матеріалі двох видів рекомбінаційних центрів з різними параметрами. Шляхом моделювання фізичних процесів в напівпровіднику визначені основні характеристики локалізованих центрів, які обумовлюють рекомбінацію нерівноважних дірок. Установлено, що у зразку з низьким вмістом цинку ($x=0,09$) час життя нерівноважних носіїв заряду визначається наявністю глибоких центрів з наступними параметрами: $E_{r1}=0,45$ еВ, $S_{p1}=1,30 \times 10^{-18}$ см², $E_{r2}=0,18$ еВ, $S_{p2}=5,48 \times 10^{-19}$ см². В зразку з вищим вмістом цинку ($x=0,46$) рекомбінаційні процеси визначаються глибокими центрами з параметрами: $E_{r1}=0,44$ еВ, $S_{p1}=5,43 \times 10^{-18}$ см², $E_{r2}=0,27$ еВ, $S_{p2}=2,08 \times 10^{-18}$ см².

ВИСНОВКИ

Проведені в дисертації дослідження дали можливість сформулювати такі узагальнювальні висновки.

1. Установлено, що плівки, нанесені шляхом випаровування суміші шихти CdTe та ZnTe з одного випарника, є більш структурно досконаліми, ніж шари, одержані шляхом співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з двох різних випарників. Показано, що формування зерен шарів CZT відбувалося за стовпчастим механізмом росту. Вивчення морфології поверхні зразків показало, що середній розмір зерен залежав від вмісту цинку в матеріалі. Для плівок з $x < 0,4$ він становив близько $D = 20$ мкм, при збільшенні вмісту цинку до $x \sim 0,8$ розмір зерна зменшувався до значення $D = 3,5$ мкм. При вмісті цинку у твердому розчині в діапазоні $x \sim 0,5 - 0,6$ спостерігалася деградація структури плівок, при цьому зерна набували неоднорідної форми та розміру.

2. У результаті дослідження плівок методом рентгенодифракційного аналізу було встановлено, що:

– в усьому діапазоні вмісту цинку x плівки CZT мають кубічну структуру з періодом кристалічної ґратки, що змінювався в інтервалі з 0,64483 нм ($x = 0,09$) до 0,61845 нм ($x = 0,77$);

– встановлено, що залежність розміру ОКР від значення x має форму параболи з мінімумом при $x = 0,5$. Зі збільшенням вмісту цинку в плівках розмір ОКР зменшується з 65 нм ($x = 0,09$) до 41 нм ($x = 0,46$), а потім зростає до 54 нм ($x = 0,77$). Рівень мікродеформацій при цьому спочатку зростає з $2,8 \times 10^{-3}$ ($x = 0,09$) до $4,4 \times 10^{-3}$ ($x = 0,46$), а потім зменшується до $3,2 \times 10^{-3}$ ($x = 0,77$), що відповідає параболічній залежності якості кристалічної структури від значення x , відомій із літератури.

3. Методом низькотемпературної фотолюмінесценції було встановлено, що плівки CZT мають високу хімічну чистоту. Наявність інтенсивних екситонних ліній на спектрах плівок із низьким умістом цинку ($x < 0,4$)

свідчить про високу оптичну якість цих плівок. На спектрах плівок з умістом цинку $x > 0,4$ були наявні широкі смуги, спричинені впливом мікрODEформацій та структурних дефектів, що свідчить про погіршення оптичної якості плівок. У результаті дослідження спектрів ФЛ також одержано залежність ширини забороненої зони твердого розчину від умісту цинку в конденсатах.

4. Дослідження методом раманівської спектроскопії засвідчили, що на спектрах плівок із різною концентрацією цинку виявляються лише піки, які відповідають CdTe- та ZnTe-подібним LO- та TO-модам, та їх фононні повторення. Наявність на спектрах фононних повторень LO- та TO-мод підтверджує висновок структурних досліджень та ФЛ про високу кристалічну якість плівок. Одержано залежність частот мод фононних коливань у полікристалічних плівках CZT від значення вмісту цинку x . Виявлено вплив мікронапружень у шарах на зміщення положення мод порівняно з їх положенням для монокристалічного матеріалу; методами мікро-Рамана та мікро-РВІП встановлено, що на поверхні в об'ємі плівок CZT розподіл компонент твердого розчину є рівномірним, а включення вторинних фаз, таких як Te, Cd, Zn, CdTe, ZnTe, відсутні. Цей результат якісно узгоджується з даними, одержаними методом РСА.

5. На основі товстих плівок CZT створено прототипи детекторів жорсткого випромінювання зі структурою ITO/CZT/Au та проведено дослідження їх електрофізичних властивостей, при цьому:

- встановлено, що на межі поділу шарів CZT та Au формується омічний контакт, однак ВАХ структури ITO/CZT/Au має нелінійний характер, що спричинено виникненням бар'єра на межі розділення шарів CZT та ITO;

- визначено, що питомий опір плівок зростає зі збільшенням значення x і становить $\rho = 2,0 \times 10^8 \text{ Ом} \times \text{см}$ ($x = 0,09$), $\rho = 4,0 \times 10^9 \text{ Ом} \times \text{см}$ ($x = 0,31$), $\rho = 6,5 \times 10^9 \text{ Ом} \times \text{см}$ ($x = 0,46$); вимірювання світлових ВАХ багат шарових

структур засвідчило, що плівки CZT є чутливими до світлового випромінювання видимого діапазону;

– встановлено, що фоточутливість плівок зі збільшенням у них умісту цинку від $x = 0,09$ до $x = 0,46$ зростала, про що свідчить збільшення відношення густини струму при освітленні до густини темного струму від 9,7 до 23,4 раза;

– вивчено часові характеристики фотовідклику детекторів на основі плівок CZT, розраховано рухливість дірок, що зменшувалася зі збільшенням умісту цинку в плівках із $\mu_h = 0,0231 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ($x = 0,09$) до $\mu_h = 0,0061 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ($x = 0,46$); у результаті чисельного моделювання часової залежності концентрації вільних носіїв заряду після вимкнення збуджувального світлового випромінювання встановлено, що процеси рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в детекторах визначаються наявністю глибоких центрів із такими параметрами: $E_{r1} = 0,45 \text{ еВ}$, $S_{p1} = 1,30 \times 10^{-18} \text{ см}^2$, $E_{r2} = 0,18 \text{ еВ}$, $S_{p2} = 5,48 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ – у плівці з умістом цинку $x = 0,09$; $E_{r1} = 0,44 \text{ еВ}$, $S_{p1} = 5,43 \times 10^{-18} \text{ см}^2$, $E_{r2} = 0,27 \text{ еВ}$, $S_{p2} = 2,08 \times 10^{-18}$ – у плівках з умістом цинку $x = 0,31$ та $x = 0,46$.

6. У результаті комплексного дослідження структурних, оптичних та електрофізичних властивостей полікристалічних плівок CZT встановлено, що метод вакуумного термічного випаровування в КЗО дозволяє одержати плівки твердих розчинів із високою кристалічною якістю, контрольованим елементним складом, рівномірним розподілом компонентів в об'ємі та на поверхні плівок. На основі таких шарів з умістом цинку до $x \sim 0,5$ створено та досліджено детекторні структури, встановлено, що вони є чутливими до радіаційного випромінювання. Показано, що дослідження фоточутливості плівок CZT може бути використане для оцінювання придатності їх використання як матеріалу для виготовлення детекторів радіаційного випромінювання.

ПРИМІТКИ

На закінчення автор висловлює подяку науковому керівнику, кандидату фізико-математичних наук, докторанту кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики СумДУ В. В. Косяку за всебічну наукову та професійну підтримку протягом написання кваліфікаційної роботи, рецензування наукових робіт, допомогу в проведенні експериментів; завідувачу кафедри електроніки і комп'ютерної техніки, проф. А. С. Опанасюку за консультації та надані глибокі знання в області матеріалознавства напівпровідникових сполук; докторанту кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики фізичної електроніки, І. О. Шпетному за проведення електронномікроскопічних досліджень; співробітнику Інституту прикладної фізики НАН України, А. О. Пономарьову за допомогу в постановці та проведенні експериментів на прискорювачах елементарних частинок; науковому співробітнику Інституту прикладної фізики НАН України, кандидату фізико-математичних наук В. М. Кузнецову за проведення рентгеноструктурних досліджень; доценту кафедри технології машинобудування, верстатів та інструментів С. С. Некрасову за допомогу в проведенні досліджень чутливості прототипів детекторів до радіаційного випромінювання.

Крім того, автор висловлює глибоку вдячність колективу науково-дослідної лабораторії «Оптоелектроніки та геліоенергетики» під керівництвом проф., д.ф.-м.н. А. С. Опанасюка (СумДУ, Суми, Україна) за підтримку та участь в обговоренні результатів дисертаційної роботи, колективу науково-дослідної лабораторії «Нових технологій в фізиці та техніці НВЧ» за моральну підтримку, старшим науковим співробітникам М. М. Колеснику та Д. І. Курбатову за слушні зауваження при написанні кваліфікаційної роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sordo S. del Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications / S. del Sordo, L. Abbene, E. Caroli [et al.] // *Sensors*. — 2009. — V. 9, №5. — P. 3491–3526.
2. Owens A. Compound semiconductor radiation detectors / A. Owens. — Boca Raton : CRC Press, 2012. — ISBN 1439873127.
3. Fiederle M. State of the art of (Cd, Zn) Te as gamma detector / M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1999. — V. 197, №3. — P. 635–640.
4. Cai L. Preparation of polycrystalline CdZnTe thick film schottky diode for ultraviolet detectors / L. Cai, L. Wang, J. Huang [et al.] // *Vacuum*. — 2013. — V. 88, №1. — P. 28–31.
5. Tang K. Cd_{1-x}Zn_xTe photodetectors with transparent conductive ZnO contacts / K. Tang, J. Huang, Y. Lu [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2018. — V. 433. — P. 177–180.
6. Lee S. H. Sputtered Cd_{1-x}Zn_xTe films for top junctions in tandem solar cells / S. H. Lee, A. Gupta, S. Wang [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2005. — V. 86, №4. — P. 551–563.
7. Lee S. H. Polycrystalline sputtered Cd(Zn, Mn)Te films for top cells in PV tandem structures / S. H. Lee, A. Gupta, A. D. Compaan // *Physica Status Solidi (C)*. — 2004. — V. 1, №4. — P. 1042–1045.
8. Mahawela P. II–VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures / P. Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. — 2005. — V. 116, №3. — P. 283–291.
9. Won J. H. The X-ray sensitivity of semi-insulating polycrystalline CdZnTe thick films / J. H. Won, K. H. Kim, J. H. Suh [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2008. — V. 591, №1. — P. 206–208.

10. Pérez Bueno J. Growth and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals with high Zn concentrations / J. Pérez Bueno, M. Rodríguez, O. Zelaya-Angel [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 2000. — V. 209, №4. — P. 701–708.
11. Mychko A. Laser-induced increase of resistivity and improvement of optical properties of CdZnTe crystal / A. Mychko, A. Medvid, E. Dauksta // *Journal of Crystal Growth*. — 2015. — V. 415. — P. 47–50.
12. Kang S. Feasibility study of direct-conversion X-ray detection using cadmium zinc telluride films / S. Kang, B. Jung, S. Noh [et al.] // *Journal of Instrumentation*. — 2012. — V. 7, №01. — P. C01010–C01010.
13. Sellin P. J. Thick film compound semiconductors for X-ray imaging applications / P. J. Sellin // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2006. — V. 563, №1. — P. 1–8.
14. Tokuda S. Preparation and characterization of polycrystalline CdZnTe films for large-area, high-sensitivity X-ray detectors / S. Tokuda, H. Kishihara, S. Adachi, T. Sato // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2004. — V. 15, №1. — P. 1–8.
15. Yuk S. Polycrystalline CdZnTe thick films for low energy X-ray: system evaluation / S. Yuk, S. W. Park, Y. Yi // *Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology - Proceedings*. — 2006. — P. 1990–1993.
16. Niraula M. MOVPE growth of thick single crystal CdZnTe epitaxial layers on si substrates for nuclear radiation detector development / M. Niraula, K. Yasuda, S. Namba [et al.] // *IEEE transactions on nuclear science*. — 2013. — V. 60, №4. — P. 2859–2863.
17. Takahashi J. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}(x=0.04)$ films by hot-wall method and its evaluation / J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi, T. Shoji // *Journal of Crystal Growth*. — 2004. — V. 269, №2–4. — P. 419–424.
18. Kim K. Type conversion of polycrystalline CdZnTe thick films by multiple compensation / K. Kim, S. Cho, J. Seo [et al.] // *Nuclear Instruments and*

- Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. — 2008. — V. 584, №1. — P. 191–195.
19. Stolyarova S. Structure of CdZnTe films on glass / S. Stolyarova, F. Edelman, A. Chack [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2008. — V. 41, №6. — P. 065402.
 20. Reno J. L. Determination of the dependence of the band-gap energy on composition for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / J. L. Reno, E. D. Jones // *Physical Review B*. — 1992. — V. 45, №3. — P. 1440–1442.
 21. Znamenshchykov Y. V. Structural and microstructural properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ films deposited by close spaced vacuum sublimation / Y. V. Znamenshchykov, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk [et al.] // *Functional materials*. — 2016. — V. 23, №1. — P. 1–8.
 22. Znamenshchykov Y. V. The surface morphology, structural properties and chemical composition of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ polycrystalline thick films deposited by close spaced vacuum sublimation / Y. V. Znamenshchykov, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2017. — V. 63. — P. 64–71.
 23. Znamenshchykov Y. V. Raman characterisation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick polycrystalline films obtained by the close-spaced sublimation / Y. V. Znamenshchykov, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. — 2017. — V. 132, №4. — P. 1430–1435.
 24. Znamenshchykov Y. V. Electrical, structural and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick polycrystalline films / Y. V. Znamenshchykov, V. V. Kosyak, O. K. Kononov [et al.] // *Vacuum*. — 2018. — V. 149. — P. 270–278.
 25. Kosyak V. Photoluminescence of CdZnTe thick films obtained by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, Y. Znamenshchykov, A. Čerškus [et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2016. — V. 171. — P. 176–182.
 26. Kosyak V. Composition dependence of structural and optical properties of

- Cd_{1-x}Zn_xTe thick films obtained by the close-spaced sublimation / V. Kosyak, Y. Znamenshchykov, A. Čerškus [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — V. 682. — P. 543–551.
27. Hallani G. E. Optical properties of thin ternary semiconductor alloys CdZnTe prepared by hot wall evaporation technique / G. E. Hallani, A. Ryah, N. Hassanain [et al.] // 2011. — P. 1897–1899.
 28. R. Triboulet CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nanostructures, crystal growth, surfaces and applications: crystal growth, surfaces and applications / R. Triboulet, P. Siffert. — Amsterdam : Elsevier, 2010. — ISBN 9780080464091.
 29. Morse E. C. Analytical methods for nonproliferation / E. C. Morse. — Springer, 2016.
 30. Denton A. R. Vegards law / A. R. Denton, N. W. Ashcroft // *Physical Review A*. — 1991. — V. 43, №6. — P. 3161–3164.
 31. Schenk M. Validity of the lattice-parameter Vegard-rule in Cd_{1-x}Zn_xTe solid solutions / M. Schenk, I. Hähnert, L. T. H. Duong, H.-H. Niebsch // *Crystal Research and Technology*. — 1996. — V. 31, №5. — P. 665–672.
 32. Aydinli A. Polycrystalline Cd_{1-x}Zn_xTe thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente // *Solid State Communications*. — 1991. — V. 80, №7. — P. 5–8.
 33. Schlesinger T. E. Semiconductors for room temperature nuclear detector applications / T. E. Schlesinger, R. B. James. — San Diego : Academic Press Inc., 1995.
 34. Berger L. I. Semiconductor materials / L. I. Berger. — CRC Press, 1997. — ISBN 0849389127.
 35. Doty F. P. Properties of CdZnTe crystals grown by a high pressure Bridgman method / F. P. Doty // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. — 1992. — V. 10, №4. — P. 1418–1422.
 36. Rodríguez M. E. On the thermal and structural properties of Cd_{1-x}Zn_xTe in the

- range $0 < x < 0.3$ / M. E. Rodríguez, J. J. Alvarado-Gil, I. Delgadillo [et al.] // *Physica Status Solidi (a)*. — 1996. — V. 158, №1. — P. 67–72.
37. Toney J. E. Modeling and simulation of uniformity effects in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ gamma-ray spectrometers / J. E. Toney, T. E. Schlesinger, R. B. James // *IEEE T Nucl Sci*. — 1998. — V. 45, №1. — P. 105–113.
 38. Wang J. Wide-bandgap II–VI semiconductors: growth and properties / J. Wang, M. Isshiki // *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. — 2007. — P. 325–342.
 39. Yasuda K. Electrical and optical properties of Iodine doped CdZnTe layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy / K. Yasuda, K. Kojima, K. Mori [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. — 1998. — V. 27, №6. — P. 527–531.
 40. Sudharsanan R. Deposition and characterization of CdZnTe thin films for gas microstrip detectors / R. Sudharsanan, N. H. Karam, W. D. Halverson [et al.] // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. — 1997. — V. 44, №3 Part 1. — P. 665–670.
 41. Ringel S. A. A study of polycrystalline Cd (Zn, Mn) Te/CdS films and interfaces / S. A. Ringel, R. Sudharsanan, A. Rohatgi, W. B. Carter // *Journal of Electronic Materials*. — 1989. — V. 19, №3. — P. 259–263.
 42. Chander S. Effect of substrates on structural, optical, electrical and morphological properties of evaporated polycrystalline CdZnTe thin films / S. Chander, A. Purohit, S. L. Patel, M. S. Dhaka // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. — 2017. — V. 89. — P. 29–32.
 43. Dhere R. Investigation of CdZnTe for thin-film tandem solar cell applications / R. Dhere, T. Gessert, J. Zhou [et al.] // *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. — 2003. — V. 763. — P. 409–414.
 44. Zhou H. Effect of Al-induced crystallization on CdZnTe thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering / H. Zhou, D. Zeng, S. Pan // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2013.

- V. 698. — P. 81–83.
45. Zeng D. M. Effect of film thickness on the structural and physical properties of CdZnTe thin films / D. M. Zeng, W. Q. Jie, H. Zhou [et al.] // *Advanced Materials Research*. — 2011. — V. 194–196. — P. 2312–2316.
 46. Amin N. Effect of ZnTe and CdZnTe alloys at the back contact of 1- μ m-thick CdTe thin film solar cells / N. Amin, A. Yamada, M. Konagai // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. — 2002. — V. 41, №5 A. — P. 2834–2841.
 47. Tang Y. High quality CdZnTe (100)/Si crystal films grown by HWE / Y. Tang, H. Road, Y. Yin, T. Chen // *Journal of Crystal Growth*. — №2. — P. 2–5.
 48. Prabakar K. Microstructure, raman and optical studies on Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te thin films / K. Prabakar, S. Venkatachalam, Y. L. Jeyachandran [et al.] // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. — 2004. — V. 107, №1. — P. 99–105.
 49. Xu H. The dependence of Zn content on thermal treatments for Cd_{1-x}Zn_xTe thin films deposited by close-spaced sublimation / H. Xu, R. Xu, J. Huang [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2014. — V. 305. — P. 477–480.
 50. Huang J. Growth of high quality CdZnTe films by close-spaced sublimation method / J. Huang, L. J. Wang, K. Tang [et al.] // *Physics Procedia*. — 2012. — V. 32. — P. 161–164.
 51. Tao J. Interface chemistry of CdZnTe films studied by a peel-off approach / J. Tao, H. Xu, Y. Zhang [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2016. — V. 388. — P. 180–184.
 52. Gao J. One-step fast deposition of thick epitaxial CdZnTe film on (001)GaAs by close-spaced sublimation / J. Gao, W. Jie, Y. Yuan [et al.] // *CrystEngComm*. — 2012. — V. 14, №5. — P. 1790–1794.
 53. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, A. Opanasyuk, P. M. Bukivskij, Y. P. Gnatenko // *Journal of Crystal*

- Growth. — 2010. — V. 312, №10. — P. 1726–1730.
54. Kurbatov D. Morphological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk [et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. — 2008. — V. 103, №1. — P. 32–40.
 55. Zhang Y. A novel intermediate layer for Au/CdZnTe/FTO photoconductive structure / Y. Zhang, L. Wang, R. Xu [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2016. — V. 388. — P. 589–592.
 56. Kim K. H. Passivation of Semi-insulating Polycrystalline CdZnTe Films / K. H. Kim, J. H. Won, S. H. Cho [et al.] // 2008. — V. 53, №1. — P. 317–321.
 57. Shen Y. The investigation of Ga-doped ZnO as an interlayer for ohmic contact to Cd_{1-x}Zn_xTe films / Y. Shen, J. Huang, Q. Gu [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2017. — V. 425. — P. 176–179.
 58. Zha G. Resistive switching properties in CdZnTe films / G. Zha, Y. Lin, D. Zeng [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2015. — V. 106, №6. — P. 062103.
 59. Prasada Rao K. Characterization of two-source evaporated cadmium zinc telluride thin films / K. Prasada Rao, O. M. Hussain, K. T. R. Reddy [et al.] // *Optical Materials*. — 1996. — V. 5, №1–2. — P. 63–68.
 60. McCandless B. E. Cadmium zinc telluride films for wide band gap solar cells / B. E. McCandless // *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002*. — 2002. — P. 488–491.
 61. Tobeñas S. Growth of Cd_{1-x}Zn_xTe epitaxial layers by isothermal closed space sublimation / S. Tobeñas, E. M. Larramendi, E. Purón [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — V. 234, №2–3. — P. 311–317.
 62. Melo O. de Graded composition Cd_{1-x}Zn_xTe films grown by isothermal close space sublimation technique / O. de Melo, A. Domnguez, K. Gutierrez Z-B [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2015. — V. 138. — P. 17–21.
 63. Zhang Z. Preparation and surface defect regulation of CdZnTe films based on

- GaN substrates / Z. Zhang, Y. Shen, Y. Xu [et al.] // *Vacuum*. — 2018. — V. 152. — P. 145–149.
64. Chander S. Thermal annealing induced physical properties of electron beam vacuum evaporated CdZnTe thin films / S. Chander, M. S. Dhaka // *Thin Solid Films*. — 2017. — V. 625. — P. 131–137.
 65. Chander S. Enhanced structural, electrical and optical properties of evaporated CdZnTe thin films deposited on different substrates / S. Chander, M. S. Dhaka // *Materials Letters*. — 2017. — V. 186. — P. 45–48.
 66. Gnatenko Y. P. Photoluminescence and photoelectric properties of CdTe crystals doped with er atoms / Y. P. Gnatenko, M. S. Furyer, A. P. Bukivskii [et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2015. — V. 160. — P. 258–261.
 67. Garcia J. A. Annealing-induced changes in the electronic and structural properties of ZnTe substrates / J. A. Garcia, A. Remón, V. Muñoz [et al.] // *Journal of Materials Research*. — 2000. — V. 15, №7. — P. 1612–1616.
 68. Gnatenko Y. P. Photoluminescence and multiphonon resonant raman scattering in Ni- and Co-doped $Zd_{1-x}Mn_xTe$ crystals / Y. P. Gnatenko, O. A. Shigil'chev, E. Rutkovskii // *Physics of the Solid State*. — 1998. — V. 40, №4. — P. 564–568.
 69. Furyer M. S. Study of the photoluminescence and photoelectric properties of $Pb_{1-x}Cd_xS_2$ alloys / M. S. Furyer, P. A. Skubenko, P. M. Bukivskij // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — V. 108, №10. — P. 103711.
 70. Ouadjaout D. Localized excitons in II-VI semiconductor alloys: density-of-states model and photoluminescence line-shape analysis / D. Ouadjaout, Y. Marfaing // *Physical Review B*. — 1990. — V. 41, №17. — P. 12096–12105.
 71. Suslina L. G. Localized excitons and energy transfer in $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solutions / L. G. Suslina, D. L. Fedorov, A. G. Areshkin, V. G. Melekhin // *Solid State Communications*. — 1985. — V. 55, №4. — P. 345–349.
 72. Baranovski S. B. Smearing of band edges in solid solutions / S. B. Baranovski, A. L. Efros // *Fiz. Techn. Semic.* — 1978. — V. 12. — P. 2233.
 73. Kanehisa M. A. Effect of disorder on exciton binding in semiconductor alloys

- / M. A. Kanehisa, R. J. Elliott // *Physical Review B*. — 1987. — V. 35, №5. — P. 2228–2236.
74. Cohen E. Fluorescence line narrowing, localized exciton states, and spectral diffusion in the mixed semiconductor $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ / E. Cohen, M. D. Sturge // *Physical Review B*. — 1982. — V. 25, №6. — P. 3828–3840.
75. Schieber M. Study of impurity segregation, crystallinity, and detector performance of melt-grown cadmium zinc telluride crystals / M. Schieber, T. E. Schlesinger, R. B. James [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — V. 237–239, №1–4 III. — P. 2082–2090.
76. Medvid A. Properties of nanocones formed on a surface of semiconductors by laser radiation: quantum confinement effect of electrons, phonons, and excitons / A. Medvid, P. Onufrijevs, A. Mychko // *Nanoscale research letters*. — 2011. — V. 6, №1. — P. 582.
77. Perkowitz S. Optical phonons in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / S. Perkowitz, L. S. Kim, Z. C. Feng, P. Becla // *Physical Review B*. — 1990. — V. 42, №2. — P. 1455–1457.
78. Kulkarni G. A. Micro-raman imaging of te precipitates in CdZnTe ($\text{Zn}\sim 4\%$) crystals / G. A. Kulkarni, V. G. Sathe, K. S. Rao [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — V. 105, №6.
79. Hawkins S. A. Light-induced tellurium enrichment on CdZnTe crystal surfaces detected by raman spectroscopy / S. A. Hawkins, E. Villa-Aleman, M. C. Duff [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. — 2008. — V. 37, №9. — P. 1438–1443.
80. Min J. Investigation of te inclusions in CdZnTe crystalline material using Raman spectroscopy and IR techniques / J. Min, X. Liang, J. Chen [et al.] // *Vacuum*. — 2012. — V. 86, №7. — P. 1003–1006.
81. Bilgilisoy E. Characterization of CdTe growth on GaAs using different etching techniques / E. Bilgilisoy, S. Özden, E. Bakali [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. — 2015. — V. 44, №9. — P. 3124–3133.
82. Talwar D. N. Impurity-induced phonon disordering in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ternary

- alloys / D. N. Talwar, Z. C. Feng, P. Becla // *Physical Review B*. — 1993. — V. 48, №23. — P. 17064–17071.
83. Olego D. J. Compositional dependence of the Raman frequencies and line shapes of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ determined with films grown by molecular-beam epitaxy / D. J. Olego, P. M. Raccach, J. P. Faurie // *Physical Review*. — 1986. — V. 33, №6. — P. 3819–3822.
 84. Jain M. II-VI semiconductor compounds / M. Jain. — World scientific, 1993. — ISBN 978-981-02-1074-8.
 85. Cerdeira F. Stress-induced Raman shifts of diamond and zincblende semiconductors / F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, M. Cardona. — 1972. — 580 p.
 86. Levy M. Characterization of CdTe substrates and MOCVD $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ epilayers / M. Levy, N. Amir, E. Khanin [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1999. — V. 197, №3. — P. 626–629.
 87. Murali K. R. Properties of brush plated $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films / K. R. Murali // *Solar Energy*. — 2008. — V. 82, №3. — P. 220–225.
 88. Scott J. F. Resonant Raman effect in semiconductors / J. F. Scott, R. C. Leite, T. C. Damen // *Physical Review*. — 1969. — V. 188, №3. — P. 1285–1290.
 89. Adachi S. Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi. — John Wiley & Sons, 2005. — ISBN 0470090332.
 90. Feng Z. C. Outgoing multiphonon resonant raman scattering and luminescence near the $e_0 + \delta_0$ gap in epitaxial CdTe films / Z. C. Feng, S. Perkowitz, J. M. Wrobel, J. J. Dubowski // *Physical Review B*. — 1989. — V. 39, №17. — P. 12997–13000.
 91. Nam D. Raman investigation on thin and thick CdTe films obtained by close spaced vacuum sublimation technique / D. Nam, H. Cheong, a. S. Opanasyuk [et al.] // *Physica Status Solidi (C)*. — 2014. — V. 4. — P. 1–4.
 92. Wu Y. L. Synchrotron radiation X-ray absorption fine-structure and Raman studies on CdZnTe ternary alloys / Y. L. Wu, Y.-T. Chen, Z. C. Feng [et al.] // *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XI*. — 2009. — V.

- 7449, №1. — P. 7449Q–11.
93. Amirtharaj P. M. Raman scattering study of the properties and removal of excess Te on CdTe surfaces / P. M. Amirtharaj, F. H. Pollak // *Applied Physics Letters*. — 1984. — V. 45, №7. — P. 789.
 94. Kwon J. S. For X-ray detectors / J. S. Kwon, D. Y. Shin, I. S. Choi [et al.] // 2002. — V. 1101, №2. — P. 1097–1101.
 95. Szeles C. Trapping properties of cadmium vacancies in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / C. Szeles, Y. Y. Shan, K. G. Lynn [et al.] // *Physical Review B*. — 1997. — V. 55, №11. — P. 6945–6949.
 96. Gul R. Defect measurements of CdZnTe detectors using I-DLTS, TCT, I-V, C-V and γ -ray spectroscopy / R. Gul, Z. Li, R. Rodriguez [et al.] // *Proceedings of SPIE*. — 2008. — V. 7079. — P. 70790U–70790U–8.
 97. Awadalla S. A. Evidence for dislocations or related defects present in CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals / S. A. Awadalla, A. W. Hunt, R. B. Tjossem [et al.] // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. — 2001. — V. 4507. — P. 264–272.
 98. Drighil A. Properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals grown by high pressure Bridgman (HPB) / A. Drighil, R. Adhiri, C. Sribi [et al.] // *MJ Condensed Matter*. — 1999. — V. 2, №1. — P. 54–57.
 99. Kosyak V.V. Point defect structure in CdTe and ZnTe thin films / V.V. Kosyak, M.M. Kolesnyk, A.S. Opanasyuk // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2008. — V. 19, №S. — P. 375–381.
 100. Panchal C. J. Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (A review) / C. J. Panchal, A. S. Opanasyuk, V. V. Kosyak [et al.] // *J. Nano- Electron. Phys.* — 2011. — V. 3. — P. 274–301.
 101. Schlesinger T. E. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material / T. E. Schlesinger, T. E. Toney, H. Yoon [et al.] // *Materials Science and Engineering*. — 2001. — V. 32. — P. 103–189.
 102. Liang X. Y. Metal/semiconductor contacts for schottky and photoconductive CdZnTe detector / X. Y. Liang, J. H. Min, J. Chen [et al.] // *Physics Procedia*.

- 2012. — V. 32, №0. — P. 545–550.
103. Bell S. J. Comparison of the surfaces and interfaces formed for sputter and electroless deposited gold contacts on CdZnTe / S. J. Bell, M. A. Baker, D. D. Duarte [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2018. — V. 427. — P. 1257–1270.
104. Yang L. Investigation on the contact interface of Au/Zn on CdZnTe (111) b surface / L. Yang, J. Min, X. Liang [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2017. — V. 67. — P. 175–180.
105. Li G. Cd_{1-x}Zn_xTe growth and characterization of crystals for X-ray and gamma-ray detectors / G. Li, W. Jie, H. Hua, Z. Gu // 2004. — №2003. — P. 85–104.
106. Cook W. R. First test results from a high resolution CdZnTe pixel detector with VLSI readout / W. R. Cook, S. E. Boggs, A. E. Bolotnikov [et al.] // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. — 1999. — V. 3769. — P. 92–96.
107. Bulycheva A. A. CdZnTe pixel detectors for medical imaging / A. A. Bulycheva, I. E. Tsirkunova, V. V Gostilo // *IFMBE Proceedings*. — 2008. — V.20. — P. 477–480.
108. Bolotnikov A. E. Investigation of optimal contact geometries for CdZnTe pixel detectors / A. E. Bolotnikov, S. E. Boggs, C. M. H. Chen [et al.] // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. — 2000. — V. 4141. — P. 243–252.
109. Morales-Acevedo A. Analytical model for the photocurrent of solar cells based on graded band-gap CdZnTe thin films / A. Morales-Acevedo // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2011. — V. 95, №10. — P. 2837–2841.
110. Bolotnikov A. E. Use of a pulsed laser to study properties of CdZnTe pixel detectors / A. E. Bolotnikov, S. E. Boggs, W. R. Cook [et al.] // *Proc. SPIE Vol. 3769*. — 1999. — V. 3769. — P. 52–58.
111. Zhang Q. Progress in the development of CdZnTe unipolar detectors for different anode geometries and data corrections / Q. Zhang, C. Zhang, Y. Lu

- [et al.] // *Sensors (Switzerland)*. — 2013. — V. 13, №2. — P. 2447–2474.
112. Erickson J. C. Time of flight experimental studies of CdZnTe radiation detectors / J. C. Erickson, H. W. Yao, R. B. James [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. — 2000. — V. 29, №6. — P. 699–703.
113. Cola A. Electric field and current transport mechanisms in schottky CdTe X-ray detectors under perturbing optical radiation. / A. Cola, I. Farella // *Sensors (Basel, Switzerland)*. — 2013. — V. 13, №7. — P. 9414–9434.
114. Park S. J. X-ray response of polycrystalline - CdZnTe / S. J. Park, K. H. Kim, Y. J. Park [et al.] // *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*. — 2004. — V. 7, №C. — P. 4428–4432.
115. Yang G. Self-aligned growth of CdTe photodetectors using a graphene seed layer / G. Yang, D. Kim, J. Kim // *Optics Express*. — 2015. — V. 23, №19. — P. A1081.
116. Rusu G. On the structural, electronic transport and optical properties of Zn-doped CdTe thin films / G. Rusu // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. — 2006. — V. 8, №3. — P. 931–935.
117. Rezaie N. Efficiency improvement of CdZnTe solar cell by modification of interface layer / N. Rezaie, A. Kosarian // *Optical and Quantum Electronics*. — 2015. — V. 47, №10. — P. 3237–3251.
118. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. получение и измерение рентгенограмм: справочное руководство / Л. И. Миркин. — Москва : Москва:Наука, 1976.
119. Kurbatov D. I. Structural and electrical properties of ZnS/CdTe and ZnTe/CdTe heterostructures / D. I. Kurbatov, V. V. Kosyak, M. M. Kolesnyk [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2013. — V. 138, №2–3. — P. 731–736.
120. Калинин И. П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И. П. Калинин. — Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978.
121. Hultgren R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins. — Metals Park: Amer. Soc.

Metals., 1973.

122. Voort G. F. Vander Metallography: principles and practice / G. F. Vander Voort. — New York : ASM International, 1999.
123. Kroeger F.A. The chemistry of imperfect crystals / F. A. Kroeger — Amsterdam : North-Holland Pub. Co., 1964.
124. Tesma J. R. Handbook of modern ion beam materials analysis / J. R. Tesma, M. Nastasi, J. C. Barbow. — Pittsburgh : Materials Research Society, 1995.
125. Storizhko V. E. The Sumy scanning nuclear microprobe: design features and first tests / V. E. Storizhko, A. G. Ponomarev, V. A. Rebrov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. — 2007. — V. 260. — P. 49–54.
126. Campbell J. L. The guelph PIXE software package IV / J. L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2010. — V. 268, №20. — P. 3356–3363.
127. Selected powder diffraction data for education straining (search manual and data cards). Published by the international centre for diffraction data / USA : 1988.
128. Warren B. E. X-ray diffraction / B. E. Warren. — NY : Dover, Mineola, 1990.
129. Bushroa A. R. Approximation of crystallite size and microstrain via XRD line broadening analysis in TiSiN thin films / A. R. Bushroa, R. G. Rahbari, H. H. Masjuki, M. R. Muhamad // Vacuum. — 2012. — V. 86, №8. — P. 1107–1112.
130. Воробьев Ю. В. Методы исследования полупроводников / Ю. В. Воробьев, В. И. Добровольский, В. И. Стриха. — Київ : Вища школа, 1988.
131. Павлов А. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / А. П. Павлов. — Москва : Высшая школа, 1987.
132. Сердюк В. В. . Фотоэлектрические процессы в полупроводниках / В. В. .

- Сердюк, Г. Г. Чемересюк. — Одесса : Вища школа, 1982.
133. Kanzow C. Levenberg–Marquardt methods with strong local convergence properties for solving nonlinear equations with convex constraints / C. Kanzow, N. Yamashita, M. Fukushima // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. — 2004. — V. 172, №2. — P. 375–397.
 134. Opanasyuk A. S. Some structural and optical properties of thin and thick cdte and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films / A. S. Opanasyuk, P. V. Koval, V. V. Kosyak [et al.] // 2012. — V. 8507. — P. 85071K.
 135. Goldstein J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: third edition / J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy [et al.]. — Springer Science & Business Media, 2012. — ISBN 1461502152.
 136. Figueroa J. M. Influence of Cd vacancies on the photoluminescence of CdTe / J. M. Figueroa, F. Sanchez-Sinencio, J. G. Mendoza-Alvarez // *Journal of Applied Physics*. — 1986. — V. 60, №1. — P. 452.
 137. Gnatenko Y. P. Photoluminescence of high optical quality CdSe thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, I. O. Faryna [et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2014. — V. 146. — P. 174–177.
 138. Molva E. Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. General trends / E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar // *Physical Review B*. — 1984. — V. 30, №6. — P. 3344–3354.
 139. Francou J. M. Shallow donors in CdTe / J. M. Francou, K. Saminadayar, J. L. Pautrat // *Physical Review B*. — 1990. — V. 41, №17. — P. 12035–12046.
 140. Seto S. Defect-induced emission band in CdTe / S. Seto, A. Tanaka, F. Takeda, K. Matsuura // *Journal of Crystal Growth*. — 1994. — V. 138, №1–4. — P. 346–351.
 141. Castaldini A. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni // *Journal of Applied Physics*. — 1998. — V. 83, №4. — P. 2121.
 142. Hildebrandt S. Localization of Y luminescence at glide dislocations in

- cadmium telluride / S. Hildebrandt, H. Uniewski, J. Schreiber, H. S. Leipner // *Journal de Physique III*. — 1997. — V. 7, №7. — P. 1505–1514.
143. Babentsov V. Characterization of compensation and trapping in CdTe and CdZnTe: recent advance / V. Babentsov, J. Franc, P. Höschl // *Crystal Research and Technology*. — 2009. — V. 44, №10. — P. 1054–1058.
144. Aguilar Hernandez J. Analysis of the 1.55 eV PL band of CdTe polycrystalline films / J. Aguilar Hernandez, M. Cardenas Garcia, G. Contreras Puente, J. Vidallarramendi // *Materials Science and Engineering B*. — 2003. — V. 102, №1–3. — P. 203–206.
145. Gnatenko Y. P. Low-temperature photoluminescence of II–VI films obtained by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, A. S. Opanasyuk [et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2012. — V. 132, №11. — P. 2885–2888.
146. Teague L. C. AFM characterization of Raman laser-induced damage on CdZnTe crystal surfaces / L. C. Teague, S. a. Hawkins, M. C. Duff [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. — 2009. — V. 38, №8. — P. 1522–1527.
147. Irwin J. C. Raman scattering in ZnTe / J. C. Irwin, J. Lacombe // *Journal of Applied Physics*. — 1970. — V. 41, №4. — P. 1444–1450.
148. Talwar D. N. Infrared reflectance and transmission spectra in II-VI alloys and superlattices / D. N. Talwar, T. R. Yang, Z. C. Feng, P. Becla // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. — 2011. — V. 84, №17.— P. 174203(11).
149. Medvid' A. Exciton quantum confinement in nanocones formed on a surface of CdZnTe solid solution by laser radiation / A. Medvid', N. Litovchenko, A. Mychko, Y. Naseka // *Nanoscale Research Letters*. — 2012. — V. 7, №1. — P. 514 (4).
150. Ziegler J. F. SRIM – the stopping and range of ions in matter / J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. — 2010. — V. 268. — P. 1818–1823.
151. Du Y. Temporal response of CZT detectors under intense irradiation / Y. Du,

- J. LeBlanc, G. E. Possin [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 2003. — V. 50, №4, Part II. — P. 1031–1035.
152. Prokesch M. Fast high-flux response of CdZnTe X-ray detectors by optical manipulation of deep level defect occupations / M. Prokesch, D. S. Bale, C. Szeles // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 2010. — V. 57, №4 PART 2. — P. 2397–2399.
153. Gul R. Point defect characterization in CdZnTe / R. Gul, Z. Li, A. Bolotnikov [et al.] // 2008 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. — 2008. — P. 222–226.
154. Rejhon M. Analysis of trapping and de-trapping in CdZnTe detectors by pockels effect / M. Rejhon, J. Franc, V. Dědič [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2016. — V. 49, №37. — P. 375101.
155. Tang L. H. Photon capture cross section by electrons at the impurity center of a ZnSe : Cu photoconductor photon-capture cross section by electrons at the impurity center of a ZnSe : cu photoconductor / L. H. Tang // 2004. — V. 4101, №1971. — P. 9–11.
156. Krasikov D. N. Theoretical analysis of non-radiative multiphonon recombination activity of intrinsic defects in CdTe / D. N. Krasikov, A. V. Scherbinin, A. A. Knizhnik [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2016. — V. 119, №8. — P. 085706(10).
157. Отримання плівок CdZnTe зі змінною концентрацією цинку / Знаменщиков Я.В., Косяк В.В. // Матеріали та програма науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка” (ФЕЕ-2014) (Суми, 21-26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 135.
158. Склад плівок $Cd_xZn_{1-x}Te$ отриманих методом співвипаровування компонентів / Я. Знаменщиков, В. Косяк, А. Опанасюк // Матеріали Міжнародної конференції студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2014” (Львів, 15-17 травня 2014 р.). – Львів, 2014. – С. 89.
159. Effect of substrate temperature on the structural properties of $Cd_xZn_{1-x}Te$

- films grown by close-spaced sublimation method / Y.V. Znamenshchykov, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, A. Stanislavov, V. Kuznetsov, Yu.P. Gnatenko // Proceedings of the 4th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” (Lviv, 21-27 September 2014). – Sumy, 2014. – V. 3, № 1. – P. 01NTF24 (4pp).
160. Структурні та субструктурні характеристики плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зі змінною концентрацією цинку / Шергін Я., Знаменщиков Я.В., Косяк В.В., Опанасюк А.С., Фочук П.М. // Матеріали та програма науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка” (ФЕЕ-2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 167.
161. Energy dispersive X-ray analysis of the graded band gap CdZnTe films / L. Grase, Ya. Znamenshchykov, V. Kosyak, A. Medvids, A. Opanasyuk, G. Mezinskis // Abstracts of The 14th International Conference on Global Research and Education (Hamamatsu, Japan, September 28-30, 2015). – Hamamatsu, Japan, 2015. – P. 156 – 157.
162. Структурні, субструктурні та електрофізичні властивості плівок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ зі змінною концентрацією цинку / Знаменщиков Я.В., Косяк В.В., Опанасюк А.С., Фочук П.М. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2015” (Київ, 1-3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 83.
163. Effect of laser annealing on the properties of the surface of polycrystalline CdZnTe thick film / Y.V. Znamenshchykov, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, P.M. Fochuk // Proceedings of the 5th International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties” (Lviv, 21-27 September 2015). – Sumy, 2015. – V. 4, № 1. – P. 01NTF16 (4pp).
164. Influence of zinc concentration on structural and optical properties of polycrystalline CZT thick films obtained by the close spaced sublimation / Y.V. Znamenshchykov, V.V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // Conference Program & Book of Abstracts of the VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (Kharkiv, 6 - 10 June 2016). –

Kharkiv, 2016. – P. 93.

165. Дослідження фотодетекторних властивостей полікристалічних плівок CZT / Знаменщиков Я.В., Косяк В.В., Опанасюк А.С. // Тези доповідей 7-ої Міжнародної науково-технічної конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-7) (Одеса, 30 травня - 3 червня 2016 р.). – Одеса, 2016. – С. 81.
166. Електрофізичні та детекторні властивості плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / Знаменщиков Я.В., Косяк В.В., Опанасюк А.С., Кононов О.К. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2016” (Київ, 6-8 квітня 2016 р.). – Київ, 2016. – С. 93.
167. Дослідження раманівських спектрів полікристалічних плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / Знаменщиков Я.В., Косяк В.В., Опанасюк А.С., Колесник М.М. // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів на тему «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 28-29 жовтня 2016 р.). – Луцьк, 2016. – С.26-28.
168. Structural and optical properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thick films with high Zn concentrations / Y.V. Znamenshchikov, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, M.M. Kolesnyk, P.M. Fochuk, A. Čerškus // Proceeding of the 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017), (Zatoka, Ukraine, 10-15 September 2017). – Sumy, 2017. – P. 02MAN05-1-02MAN05-4.
169. Дослідження фазового складу поверхні полікристалічних плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ методом мікро-раман / Знаменщиков Я.В., Косяк В.В., Опанасюк А.С. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2017” (Київ, 5-7 квітня 2017 р.). – Київ, 2017. – С. 60-61.
170. Фоточутливі плівки $Cd_{1-x}Zn_xTe$ для детекторів жорсткого випромінювання / Знаменщиков Я.В., Курінський Б.Ю., Опанасюк А.С.

// Матеріали та програма науково-технічної конференції “Фізика, електроніка, електротехніка” (ФЕЕ-2018) (Суми, 5-9 лютого 2018 р.). - Суми, 2018. - С. 98.

171. Фотодетекторні структури на базі товстих полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ // Знаменщиков Я.В., Косяк В.В., Шергін Я.І., Опанасюк А.С.
// Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання-2018” (Київ, 4-6 квітня 2018 р.). - Київ, 2018. - С. 24.
172. Фоточутливі структури на базі товстих полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / Знаменщиков Я.В., Косяк В.В., Шергін Я.І., Опанасюк А.С.
// Тези доповідей 8-ої Міжнародної науково-технічної конференції “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-8) (Одеса, 28 травня - 1 червня 2018 р.). – Одеса, 2018. – С. 133.

ДОДАТОК А

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Photoluminescence of CdZnTe thick films obtained by close-spaced vacuum sublimation / V. Kosyak, **Y. Znamenshchykov**, A. Čerškus et al. // *Journal of Luminescence*. – 2016. – Vol. 171. – P. 176–182.

2. Structural and microstructural properties of Cd_{1-x}Zn_xTe films deposited by close spaced vacuum sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // *Functional Materials*. – 2016. – Vol. 23, No. 1. – P. 32 – 39.

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

4. The surface morphology, structural properties and chemical composition of Cd_{1-x}Zn_xTe polycrystalline thick films deposited by close spaced vacuum sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk et al. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2017. – Vol. 63. – P. 64–71.

5. Raman characterisation of Cd_{1-x}Zn_xTe thick polycrystalline films obtained by the close-spaced sublimation / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // *Acta Physica Polonica A*. – 2017. – Vol. 132, No. 4. – P. 1430–1435.

6. Electrical, structural and optical properties of Cd_{1-x}Zn_xTe thick polycrystalline films / **Y.V. Znamenshchykov**, V.V. Kosyak, O.K. Kononov et al. // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 270–278.

2. Наукові праці апробаційного характеру

7. Знаменщиков Я. В. Одержання плівок CdZnTe зі змінною концентрацією цинку / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк // *Матеріали та*

програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2014) (Суми, 21–26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 135.

8. Знаменщиков Я. В. Склад плівок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ одержаних методом співвипаровування компонентів / **Я. Знаменщиков**, В. Косяк, А. Опанасюк // Матеріали Міжнародної конференції студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014» (Львів, 15-17 травня 2014 р.). – Львів, 2014. – С. 89.

9. Effect of substrate temperature on the structural properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ films grown by close-spaced sublimation method / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk et al. // Proceedings of the 4th International Conferences «Nanomaterials: Applications and Properties» (Lviv, 21–27 September 2014). – Sumy, 2014. – Vol. 3, № 1. – P. 01NTF24 (4 pp).

10. Структурні та субструктурні характеристики плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зі змінною концентрацією цинку / Я. І. Шергін, **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк та ін. // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2015) (Суми, 20–25 квітня 2015 р.). – Суми, 2015. – С. 167.

11. Energy dispersive X-ray analysis of the graded band gap CdZnTe films / L. Grase, **Ya. Znamenshchykov**, V. Kosyak et al. // Abstracts of The 14th International Conference on Global Research and Education (Hamamatsu, Japan, 28–30 September, 2015). – Hamamatsu, Japan, 2015. – P. 156–157.

12. Структурні, субструктурні та електрофізичні властивості плівок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ зі змінною концентрацією цинку / **Знаменщиков Я.В.**, Косяк В.В., Опанасюк А.С., Фочук П.М. // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2015» (Київ, 1–3 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 83.

13. Effect of laser annealing on the properties of the surface of polycrystalline CdZnTe thick film / **Y. V. Znamenshchykov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk, P. M. Fochuk // Proceedings of the 5th International Conferences

«Nanomaterials: Applications and Properties» (Lviv, 21–27 September 2015). – Sumy, 2015. – Vol. 4, № 1. – P. 01NTF16 (4 pp).

14. Znamenshchikov Y.V. Influence of zinc concentration on structural and optical properties of polycrystalline CZT thick films obtained by the close spaced sublimation / **Y.V. Znamenshchikov**, V. V. Kosyak, A. S. Opanasyuk // Conference Program & Book of Abstracts of the VII International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (Kharkiv, 6–10 June 2016). – Kharkiv, 2016. – P. 93.

15. Знаменщиков Я. В. Дослідження фотодетекторних властивостей полікристалічних плівок CZT / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк // Тези доповідей 7-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-7) (Одеса, 30 травня – 3 червня 2016 р.). – Одеса, 2016. – С. 81.

16. Електрофізичні та детекторні властивості плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, О. К. Кононов // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2016» (Київ, 6–8 квітня 2016 р.). – Київ, 2016. – С. 93.

17. Дослідження раманівських спектрів полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк, М. М. Колесник // Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів на тему «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 28–29 жовтня 2016 р.). – Луцьк, 2016. – С. 26–28.

18. Structural and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick films with high Zn concentrations / **Y.V. Znamenshchikov**, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk et al. // Proceeding of the 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2017), (Zatoka, Ukraine, 10–15 September 2017). – Sumy, 2017. – P. 02MAN05-1–02MAN05-4.

19. Знаменщиков Я. В. Дослідження фазового складу поверхні полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ методом мікро-раман /

Я. В. Знаменщиков, В. В. Косяк, А. С. Опанасюк // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2017» (Київ, 5–7 квітня 2017 р.). – Київ, 2017. – С. 60–61.

20. Знаменщиков Я. В. Фоточутливі плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для детекторів жорсткого випромінювання / **Я. В. Знаменщиков**, Б. Ю. Курінський, А. С. Опанасюк // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2018) (Суми, 5–9 лютого 2018 р.). – Суми, 2018. – С. 98.

21. Фотодетекторні структури на базі товстих полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, Я. І. Шергін, А. С. Опанасюк // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2018» (Київ, 4–6 квітня 2018 р.). – Київ, 2018. – С. 24.

22. Фоточутливі структури на базі товстих полікристалічних плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / **Я. В. Знаменщиков**, В. В. Косяк, Я. І. Шергін, А. С. Опанасюк // Тези доповідей 8-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (СЕМСТ-8) (Одеса, 28 травня – 1 червня 2018 р.). – Одеса, 2018. – С. 133.