

УДК 538.975(043.5)

КП

№ держреєстрації № 0115U000665с

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
(СумДУ)

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

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

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

про науково–дослідну роботу

**«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»**

(проміжний)

Начальник НДЧ

к. ф.–м. н., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

д. ф.–м. н., професор

А.С. Опанасюк

2016.12.30

Рукопис закінчено 30 грудня 2016 р.
Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,
протокол № 4 від 24.12.2016.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: провідний науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(2016.12.30)	А.С. Опанасюк Вступ, висновки, підрозділи 1.1, 1.3, 3.2, 3.6
Старший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук,	(2016.12.30)	Д.І. Курбатов підрозділи 2.2, 2.3, 3.7
Докторант, канд. фіз.–мат. наук	(2016.12.30)	В.В. Косяк підрозділи 2.4, 3.2, 3.4
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук,	(2016.12.30)	С. М. Маценко підрозділи 1.5, 3.4, 3.5, оформлення
Аспірант	(2016.12.30)	О.В. Доброжан підрозділи 1.3, 2.6
Аспірант	(2016.12.30)	Я.В. Знаменщиков, підрозділ 1.2, 2.1, 3.3
Аспірант	(2016.12.30)	О.В. Д'яченко підрозділи 1.5, 3.4, 3.5, оформлення
Аспірант	(2016.12.30)	С.М. Мальченков підрозділи 1.5, 3.4, 3.5, оформлення

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 74 стор., 27 рис., 5 табл., 107 літературних джерела.

Об'єкт досліджень: процеси структуроутворення у вакуумних конденсатах твердих розчинів CdTe з ізовалентними домішками 3d-елементів (Mn, Zn), їх вплив на структурні та субструктурні особливості плівок, ансамбль точкових дефектів, люмінесцентні та електричні властивості з метою отримання плівок з високою структурною якістю та контрольованими властивостями (дефектністю, опором, часом життя носіїв заряду), які можна використовувати як базові шари детекторів жорсткого випромінювання, сонячних елементів та інших приладів мікроелектроніки.

Предмет досліджень: структурні, електричні, оптичні, люмінесцентні властивості, ансамбль дефектів тонких і товстих полікристалічних плівок твердих трикомпонентних розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, отриманих при різних умовах вирощування методом квазізамкненого об'єму при різних умовах конденсації.

Мета роботи: З'ясування можливості використання тонко- і товстопліткових структур на основі трикомпонентних твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ для поглинаючих шарів детекторів іонізуючого випромінювання. Оптимізація структурних, люмінесцентних та електрофізичних характеристик пліткових базових шарів на основі твердих розчинів A_2B_6 для їх подальшого використання у приладах мікроелектроніки та геліоенергетики.

СПОЛУКИ A_2B_6 , ТВЕРДІ РОЗЧИНИ, ПЛІВКИ, ДЕТЕКТОРИ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ, СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, СТРУКТУРА, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
1 ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ПЛІВОК, ЇХ ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ	8
1.1 Структурні та оптичні характеристики твердих розчинів Cd _{1-x} Zn _x (Mn)Te	8
1.2 Основні методи отримання та властивості плівок Cd _{1-x} Zn _x Te	15
1.3 Застосування плівок Cd _{1-x} Zn _x (Mn)Te у детекторах іонізуючого випромінювання та у сонячних перетворювачах	16
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	23
2.1 Одержання плівок твердих розчинів сполук методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі	23
2.2 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту	25
2.3 Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок	25
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень	27
2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів	29
2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок	31
2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів	33
2.8 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції	33
3 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ Cd _{1-x} Zn _x (Mn) _x Te	34
3.1 Структурні особливості плівок Cd _{1-x} Zn _x Te	34
3.2 Люмінісцентні властивості плівок Cd _{1-x} Zn _x Te	42
3.3 Раманівські спектри від плівок Cd _{1-x} Zn _x Te	52
ВИСНОВКИ	61
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	63

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм

ЗЗ – заборонена зона

СЕ – сонячний елемент

ДП – дефекти пакування

ТД – точкові дефекти

ОКР – області когерентного розсіювання

ZB – сфалерит

W – вюрцит

ВСТУП

Актуальність теми. Плівки сполук A_2B_6 , а також тверді розчини на їх основі, знаходять широке використання при створенні приладів мікро-, оптоелектроніки та фотовольтаїки. Для ефективної роботи таких приладів необхідно отримувати шари з керованими оптичними та електричними властивостями, які в значній мірі визначаються їх структурно-фазовим станом та ансамблем точкових дефектів (ТД). Одним із ефективних методів керування структурно чутливими властивостями сполук A_2B_6 є введення ізовалентних домішок та формування таким чином твердих розчинів. Введення третього елемента у бінарну сполуку дозволяє у широких межах змінювати такі важливі параметри матеріалу як період ґратки, спорідненість до електрона, ширина забороненої зони (ЗЗ), тощо. Як результат, можливо створення гетеропереходів, які є основою великої кількості приладів електроніки, з добре узгодженими періодами ґратки. У свою чергу це забезпечує низьку концентрацію дислокацій невідповідності на гетеромежі, що дозволяє ефективно використовувати такі структури для створення тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП), фотодетекторів та детекторів іонізуючого випромінювання, тощо. Крім цього тверді розчини халькогенідів у плівковому стані можуть використовуватися як базовий матеріал для, приладів фото- та електролюмінесценції, газових сенсорів, приладів спінтроники та ін. Однак фізико-технологічні основи отримання таких матеріалів з контрольованими властивостями за допомогою дешевих методів не розроблені, що і обумовило мету роботи.

Мета роботи. Розробка матеріалознавчих основ отримання плівок $CdTe$, $ZnTe$ та їх твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe$ вакуумними методами, а також фізико-технологічних прийомів керування структурними, оптичними та фотолюмінесцентними характеристиками матеріалів з метою отримання зразків з програмованими фізичними властивостями.

З'ясування можливості використання плівкових структур на основі CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, як адсорбуючих шарів сонячних елементів (СЕ) нового покоління та детекторів жорсткого випромінювання. Оптимізація структурних та оптичних характеристик базових шарів на основі твердих розчинів для їх подальшого використання у приладах мікроелектроніки.

1 ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ ПЛІВОК, ЇХ ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Структурні та оптичні характеристики твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Mn})\text{Te}$

Телурид кадмію відноситься до сполук групи A_2B_6 . Це єдиний матеріал у цій групі який може бути отриманий як n так і p -типу провідності. CdTe звичайно має структуру сфалериту, що належить до групи кубічних симетрій і складається з двох гранецентрованих кубічних ґраток (ГЦК), зсунутих одна відносно іншої на чверть просторової діагоналі кристалографічної комірки. Кожна з цих підґраток утворена атомами кадмію або атомами телуру (Te) як це показано на Рис. 1.1. Таким чином кожен атом у кристалічній ґратці оточений чотирма сусідніми атомами, що належать до іншої ГЦК підґратки. Чотири валентні електрони перерозподіляються між сусідніми атомами розташованими у формі тетраедра, утворюючи ковалентні зв'язки.

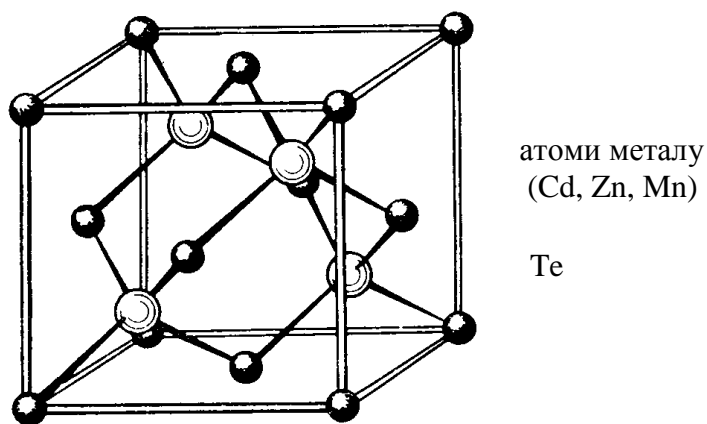


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура сфалеритної фази CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

У загальному випадку механізм утворення твердого розчину полягає у взаємному заміщенні атомів за підґраткою металу (Cd, Zn, Mn), тоді як концентрація атомів у підґратці халькогену (Te) залишається незмінною. Відповідно основні фізичні параметри потрійних твердих розчинів можуть набувати проміжні властивості порівняно з базовими чистими бінарними сполуками. Наприклад, у твердому розчині $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $x=0,1$ відбувається

зменшення параметру кристалічної ґратки матеріалу, що супроводжується збільшенням його ширини ЗЗ, разом з тим твердий розчин з таким відносно невеликим вмістом цинку все ще має властивості наближені до чистого CdTe (рис. 1.2).

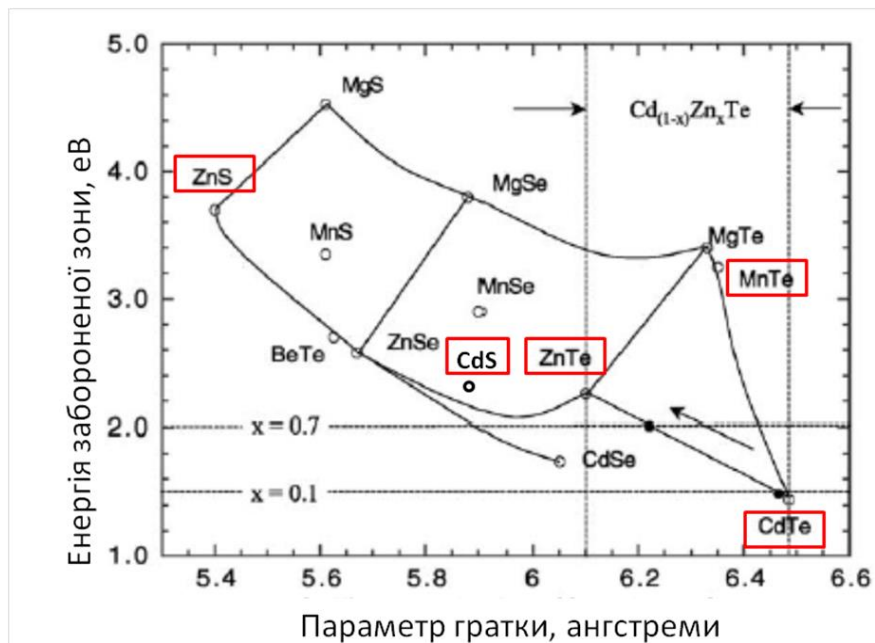


Рисунок 1.2 – Залежність ширини ЗЗ деяких напівпровідникових матеріалів від їх періоду ґратки. Пунктиром показані значення параметра ґратки Cd_{1-x}Zn_xTe та відповідні енергії E_g при x=0,1 та x=0,7

Водночас подальше збільшення концентрації цинку у матеріалі до значень x=0,7 приводить до наближення значень параметру кристалічної ґратки розчину та ширини його ЗЗ до таких що відповідають чистому ZnTe (рис. 1.3). У свою чергу зміна ширини ЗЗ приводить до зміни основних оптичних та електрофізичних параметрів матеріалу.

Структурні властивості потрійних розчинів Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe подібні до властивостей базових подвійних сполук A₂B₆. Тобто, як правило, кристали та плівки Cd_{1-x}Zn(Mn)_xTe мають кубічну структуру з текстурою [111]. На дифрактограмах крім відбиття від кристалографічної площини (111) також можуть фіксуватися відбивання від площин (220), (200), (200), (311) та (222) [1]. Присутність невеликій кількості гексагональної фази може спостерігатись

у плівках поганої кристалічної якості, отриманих в нерівноважних технологічних умовах.

Введення атомів домішки (цинку або марганцю) у CdTe викликає загальну деформацію кристалічної ґратки та зменшення її сталої. У загальному випадку залежність сталої ґратки від концентрації цинку лінійна (рис. 1.3)

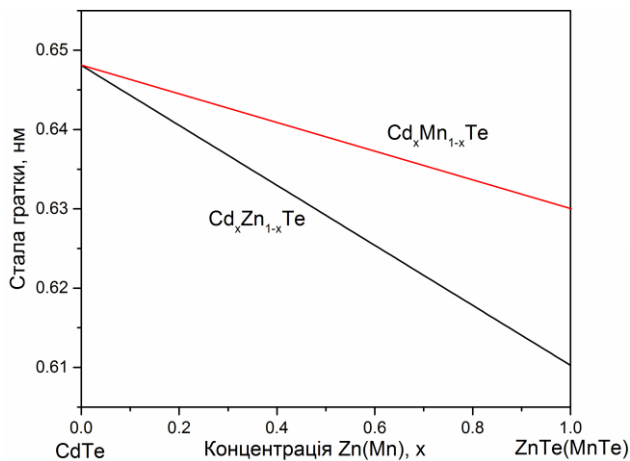


Рисунок 1.3 – Залежність сталої ґратки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

При цьому ця залежність підкоряється закону Вегарда (рівняння (1.1)) для твердих розчинів (для розчинів, що містять Mn до $x=0,7$)

$$a(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}) = a(\text{Zn}(\text{Mn})\text{Te}) + (1 - x)[a(\text{CdTe}) - a(\text{Zn}(\text{Mn})\text{Te})] \quad (1.1)$$

На дифрактограмах зміна параметру ґратки матеріалу приводить до зсуву дифракційних ліній у бік більших значення кутів 2θ як показано на рисунку 1.4 (а).

Присутність атомів домішки спричиняє виникнення мікронапружень та протяжних дефектів у кристалічній ґратці матеріала, що проявляється у збільшенні напівширини дифракційних піків. Залежність півширини дифракційних піків від концентрації домішки звичайно має вигляд параболи з максимумом при $x=0,5$, коли ґратка твердого розчину найбільш розупорядкована (рис. 1.4 (б)) [1, 2].

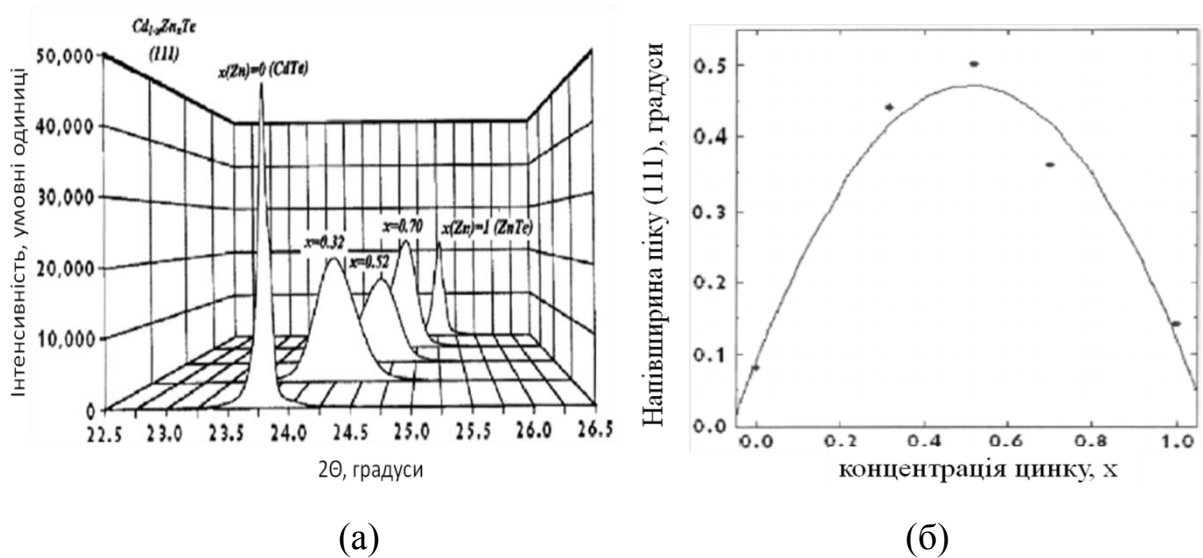


Рисунок 1.4 – Вплив концентрації цинку на структурні властивості твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: положення та форма дифракційного піку, що відповідає відбиванню від кристалографічної площини (111) (а); залежність напівширини дифракційного піку (111) від концентрації цинку (б)

Оптичні властивості потрійних твердих розчинів головним чином визначаються шириною ЗЗ, яка теж залежить від концентрації домішки. У випадку розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ експериментально та теоретично було встановлено, що така залежність досить добре описується лінійними функціями:

$$(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}, T=300 \text{ K}): E_g(\text{eV}) = 1,51+0,606 \cdot x \quad [3], \quad (1.2)$$

$$(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}, T=300 \text{ K}): E_g(\text{eV}) = 1,51+1,316 \cdot x \quad [4]. \quad (1.3)$$

Як видно з рис. 1.5 ширина ЗЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ може змінюватись у ширших межах ніж $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

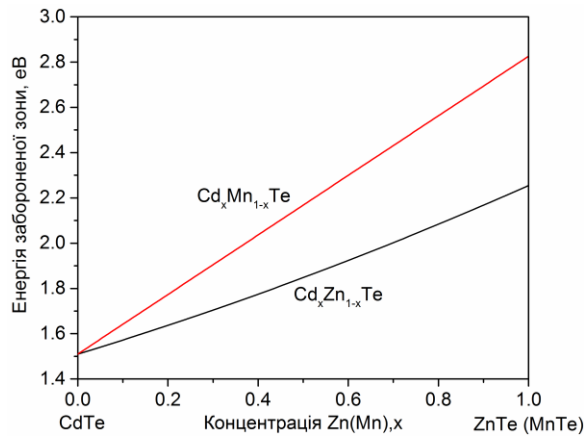


Рисунок 1.5 – Вплив концентрації цинку (марганцю) на ширину $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ (залежності побудовані згідно співвідношень (2) та (3))

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

Типовий спектр фотолюмінесценції $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ (рис. 1.6) умовно можна поділити на декілька ділянок: (i) крайова або ексітонна фотолюмінесценція, яка включає піки пов'язані з наявністю вільних (X) та зв'язаних на акцепторних (A^0X) або донорних (D^0X) домішках екситонів; (ii) донорно–акцепторні переходи (DAP), що можуть супроводжуватись фонними повтореннями першого LO та другого (третього) 2LO порядку; (iii) випромінювання зумовлене так званим A–центром який являє собою комплекс акцепторної вакансії кадмію (V_{Cd}) з донором; (iv)– випромінювання пов'язане з переходом носіїв валентна зона – вакансія телуру (V_{Te}) донорного типу [5]. За положенням ексітонних ліній зазвичай з високою точністю визначають ширину Zn матеріалу.

Необхідно відзначити, що присутність на досліджених спектрах ексітонної фотолюмінесценції являється ознакою високої кристалічної якості матеріалу. Навпаки у випадку коли матеріал характеризується високою концентрацією протяжних дефектів та (або) значним рівнем мікронапружень на спектрах фотолюмінесценції фіксуються широкі енергетичні зони випромінювання.

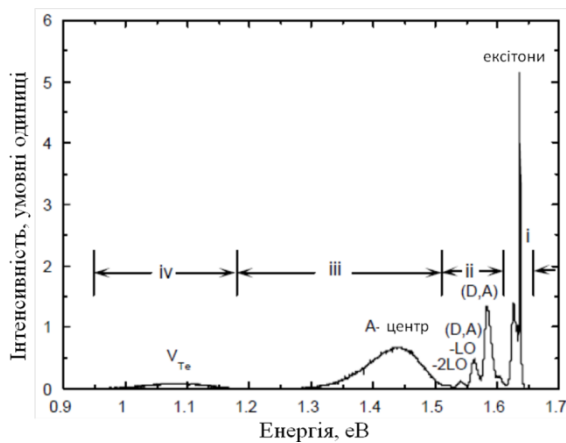


Рисунок 1.6 – Типовий спектр фотолюмінесценції кристалу $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ $x=0,1$ [8]

Деякі з областей дефектного випромінювання (D) можуть бути ідентифіковані як фотолюмінесценція пов'язана з рекомбінацією носіїв заряду на протяжних дефектах – дислокаціях (так звані Y-лінії) [6].

Загально відомо, що зв'язані екситони (A^0X) утворюються не тільки за рахунок власних точкових дефектів (ТД), таких як вакансія кадмію (V_{Cd}) акцепторного типу, а також за рахунок залишкових домішок металів (Cu, Au, Li, Na), які утворюють у CdTe та ZnTe мілкі акцепторні центри [7, 8]. Присутність залишкових домішок металів пов'язана з складністю очищення вихідних матеріалів Cd, Te, Zn, Mn.

Таким чином, з спектрів фотолюмінесценції можна визначати ширину ЗЗ потрійних твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ та відповідно концентрацію домішок згідно співвідношень (1.2)–(1.3) (такий підхід вважається одним з найбільш точним). Також фотолюмінісцентний аналіз дозволяє дослідити домішкові стани у напівпровідниках та оцінити кристалічну якість матеріалу. Така універсальність робить цей метод ключовим при дослідженні кристалів та плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ [9].

Особливості утворення потрійних сполук $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ достатньо детально досліджені завдяки вивченню структури оптичних фононів методом Раманівської спектроскопії [9].

На раманівських спектрах від $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (рис. 1.7), як правило, спостерігаються моди від повздовжніх (LO) та поперечних (TO) фононних коливань. При цьому при введенні домішки відбувається розщеплення цих

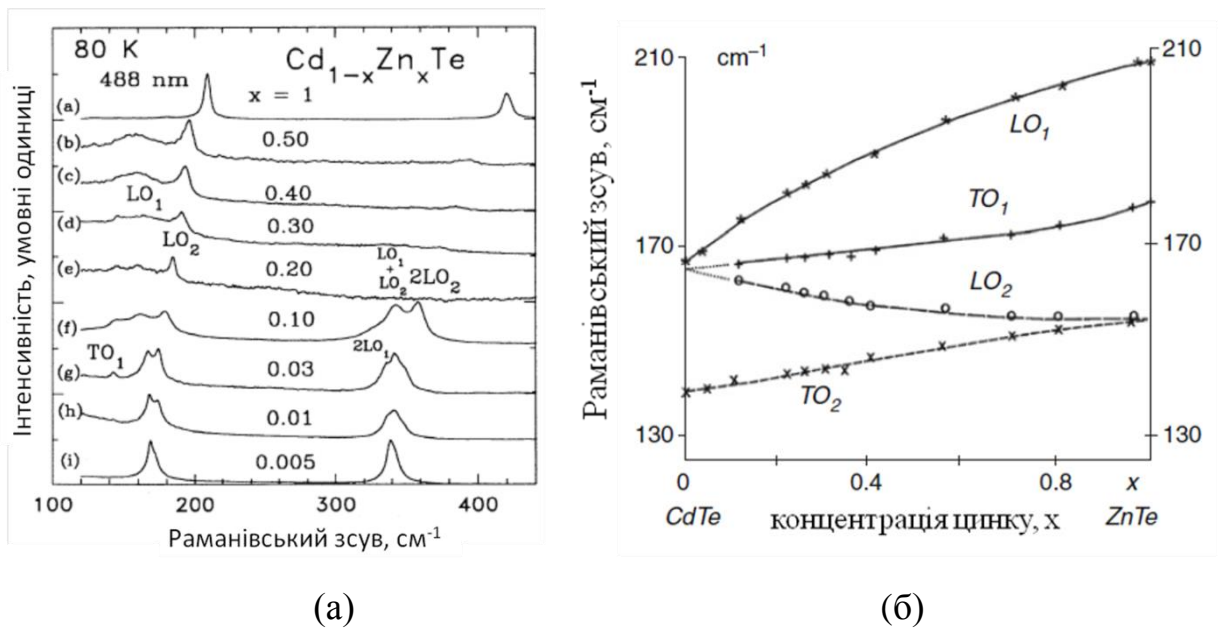


Рисунок 1.7 – Вплив концентрації цинку на спектр фононних коливань $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: (а) раманівські спектри виміряні від плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з різним значенням x [10]; залежність положення основних мод коливань CdTe (LO_1 , TO_1) та ZnTe (LO_2 , TO_2) від концентрації цинку (б) [9, 10]

мод на такі, що відповідають коливанням у системі атомів Cd-Te (LO_1 , TO_1) та Zn-Te (LO_2 , TO_2). Зміна властивостей фононних коливань у матеріалі при варіюванні значення x чітко прослідковується за величиною зсуву основних мод коливань відносно їх положення у чистих сполуках. Таким чином, за дисперсійними кривими, згідно положення мод коливань LO_1 , TO_1 , LO_2 та TO_2 можна оцінити, наприклад, концентрацію цинку у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

Необхідно відзначити, що для кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, є характерним утворення включень телуру, що супроводжується різким зниженням якості матеріалу [9]. Такі включення також можуть бути ідентифіковані за допомогою раманівської спектроскопії [11].

1.2 Основні методи отримання та властивості плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

На даний момент для отримання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ найбільш широко використовуються наступні методи: металоорганічна епітаксія з газової фази [12], металоорганічне хімічне осадження з газової фази [1], імпульсне лазерне випаровування [13], термічне випаровування [14–17], магнетронне розпилення [18], молекулярно–променева епітаксія [19], метод гарячої стінки [20]. Серед цих методів випаровування у квазізамкненому об'ємі (КЗО) може вважатись перспективною дешевою технологією осадження плівок [21]. Як правило, отримання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ у КЗО здійснюється за рахунок випаровування шихти кристалів визначеного хімічного складу [22–24] або послідовного нанесення шарів окремих елементів сполуки з наступним відпалом багат шарової структури [25, 26]. Використання співвипаровування CdTe та $\text{Zn}(\text{Mn})\text{Te}$ з різних джерел може бути ще більш перспективним, оскільки у цьому випадку можна очікувати точного регулювання концентрації домішки у матеріалі.

Характерної особливістю тонких плівок твердих розчинів є їх більш дефектна структура порівняно з масивними матеріалами. Тобто у більшості випадків плівки містять велику кількість протяжних дефектів (дислокації, пори, межі зерен, включення). Особливо це стосується полікристалічних плівок вирощених на неорієнтованих підкладках. У свою чергу це впливає на структурні, оптичні та електричні властивості напівпровідників. Дефектна структура плівок дуже чутлива до технології отримання матеріалу та може бути оптимізована шляхом визначення оптимальних умов вирощування [21].

Детальне вивчення структурних та оптичних властивостей плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}(\text{Mn})_x\text{Te}$ було проведено у роботах [1, 9, 27, 28]. Там було показано, що на властивості плівок впливає як метод та фізико–технологічні умови нанесення, зміна хімічного складу так і дефектна структура матеріалу.

1.3 Застосування плівок $Cd_{1-x}Zn_x(Mn)Te$ у детекторах іонізуючого випромінювання та у сонячних перетворювачах

Для створення високоефективних детекторів з високою спектральною роздільною здатністю та швидкістю реєстрування необхідно використовувати матеріали з оптимальними параметрами. До таких параметрів відноситься високе значення атомного номеру, необхідне для ефективної взаємодії атомів з радіацією. В той же час достатньо високе значення ширини 33 та добуток параметрів рухливість–час життя ($\mu\tau$) необхідні для досягнення високого опору та малих темнових струмів детектору, відповідно. Крім того, для високої чутливості та ефективності детекторів потрібно використовувати базові шари які мають великим об'єм, що забезпечує умови для поглинання максимальної кількості падаючих фотонів.

Необхідність однорідності та низької густини структурних дефектів в детектуючому матеріалі викликана потребою в ефективному зарядоперенесенні, малих темнових струмах, а також відсутності додаткових провідних кіл між контактами детектора, які можуть спричинити коротке замикання.

З урахуванням всіх вищезазначених вимог деякі напівпровідникові матеріали добре підходять для використання в якості детекторних, наприклад Si, Ge, GaAs, HgI₂, TlBr, CdTe та CdZnTe. Їхні основні властивості наведені у Табл. 1.1 Взагалі, перевагою використання напівпровідникових сполук є можливість варіювати їх фізичні властивості у широкому діапазоні, що дозволяє робити матеріали придатними для використання в якості детекторів. Окрім того, зростаючий інтерес до детекторів радіації, що можуть працювати при кімнатній температурі дав розвиток технологіям з використанням напівпровідникових сполук з більш широкою 33 порівняно з Si та Ge [29].

Останнім часом були розроблені спектрометри рентгенівського та гамма–випромінювання, які можуть реєструвати радіаційне випромінювання з

Таблиця 1.1 – Властивості напівпровідникових матеріалів, що використовуються для виготовлення детекторів іонізуючого випромінювання [30]

	Si	Ge	GaAs	HgI ₂	TlBr	CdTe	Cd _{0,9} Zn _{0,1} Te
Кристалічна структура	Кубічна	Кубічна	Кубічна (цинкова обманка)	Кубічна (CsCl)	Кубічна (цинкова обманка)	Кубічна (цинкова обманка)	Кубічна (цинкова обманка)
Атомний номер	14	32	31(Ga) 33(As)	80 (Hg) 53 (I ₂)	81 (Tl) 35 (Br)	48 (Cd) 52 (Te)	48 (Cd) 30 (Zn) 52 (Te)
Густина, г/см ²	2,33	5,33	5,32	6,4	5,78	6,20	5,78
Ширина ЗЗ, еВ	1,12	0,67	1,43	2,13	2,68	1,44	1,57
Енергія утворення електронно-діркових пар, еВ	3,62	2,96	4,2	4,2	6,5	4,43	4,6
Питомий опір, Ом см	10 ⁴	50	10 ⁷	10 ¹³	10 ¹²	10 ⁹	10 ¹⁰
μ _e τ _e , (см ² /В)	>1	>1	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻³ –10 ⁻²
μ _h τ _h , (см ² /В)	~1	~1	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵

високою роздільною здатністю в широкому діапазоні енергій. Така продуктивність була досягнута як завдяки покращенню властивостей матеріалів, так і розробці спеціальних конфігурацій поглинаючих шарів [31].

Серед усіх перелічених детекторних матеріалів, CdTe та CdZn(Mn)Te мають ряд переваг над іншими. А саме, ці матеріали поєднують достатньо високий питомий опір та одне із найбільших значень добутку μτ. Завдяки цьому CdTe та CdZnTe є матеріалами, що потребують найменшої товщини (0,5 мм) при прикладеній напрузі 100 В, для поглинання 90% радіації при дії радіаційного випромінювання з енергією 60 кеВ. Такі показники є дуже близьким до ідеального детекторного матеріалу [32].

У свою чергу основною перевагою CdZnTe над CdTe являється можливість отримання матеріалу з більшою шириною ЗЗ та відповідно більшим питомим опором та струмом утікання.

У загальному випадку стандартний детектор іонізуючого випромінювання на основі CdTe складається з базового шару виготовленого з

власного напівпровідника, де відбувається поглинання падаючих фотонів та генерація електронно–діркових пар, а також електричних контактів (Рис. 1.8 (а)). Знімання електричного сигналу здійснюється з омичного контакту (Pt) тоді як інший контакт являється блокуючим (In), що дозволяє зменшити темнові струми приладу. Ще більш зменшити вплив темнових струмів на вихідний сигнал детектора, можна за рахунок створення р–і–п переходу.

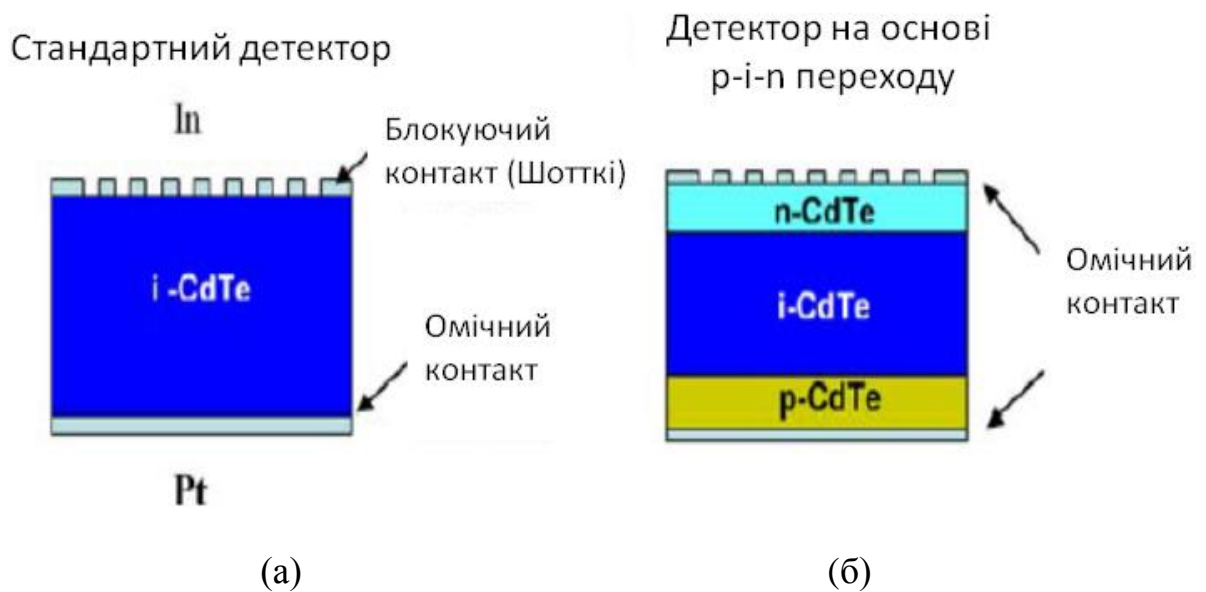


Рисунок 1.8 – Конструкції детекторів іонізуючого випромінювання на основі CdTe: стандартна конструкція (а); конструкція на основі р–і–п переходу (б)

Спроби зниження вартості детекторів та необхідність виготовляти пристрої великої площі, насамперед для галузі медичної діагностики, привели до поглибленого вивчення можливості використання як детектуючого матеріалу товстих полікристалічних плівок (товщина більше 30 мкм) замість кристалів [33]. Дійсно, як було зазначено вище, на даний момент існує достатньо велика кількість методів, що дозволяють виготовляти плівки сполук значної площі. При цьому, для більшості методів, вартість плівкових зразків значно менше кристалічних.

Теоретичні розрахунки показують [34], що для ефективного детектування радіаційного випромінювання з енергіями близько 10 KeV при кімнатних температурах потрібно використовувати твердий розчин $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ зі значними концентраціями цинку ($x=0.8$) (Рис. 1.9).

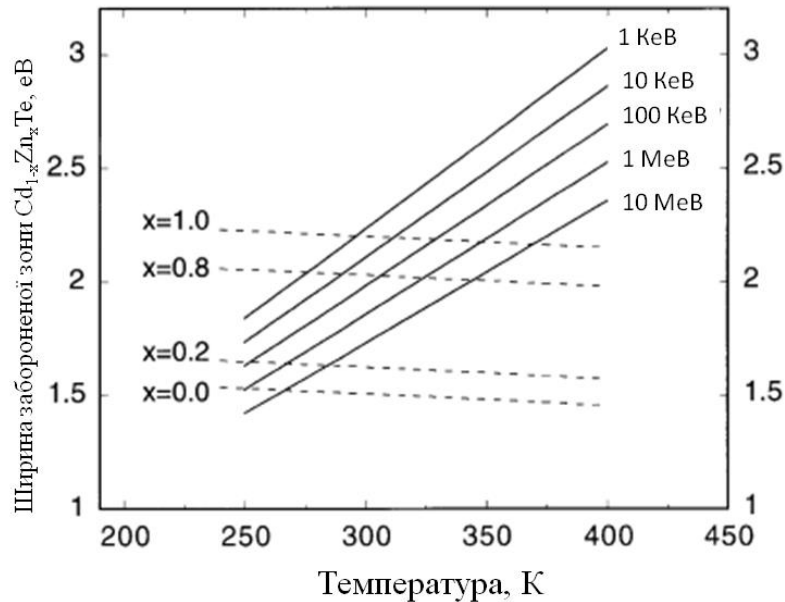


Рисунок 1.9 – Оптимальна ширина ЗЗ у залежності від температури та енергії фотонів для $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з різним вмістом цинку [34]

При цьому одержання якісного детектуючого матеріалу з високою концентрацією та рівномірним розподілом цинку це складна технологічна задача, яку набагато легше вирішити у випадку вирощування товстих плівок твердого розчину ніж кристалів.

Детектори іонізуючого випромінювання на основі товстих плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ були успішно розроблені у роботах [35, 36, 37]. Зазвичай такі перетворювачі складаються з поглинаючого шару, блокуючого контакту для зменшення темнових струмів приладу, вуглецевої підкладки та металічних контактів (Рис. 1.10). Враховуючи низький рівень вихідного сигналу детектор обов'язково необхідно підключати до підсилювача.

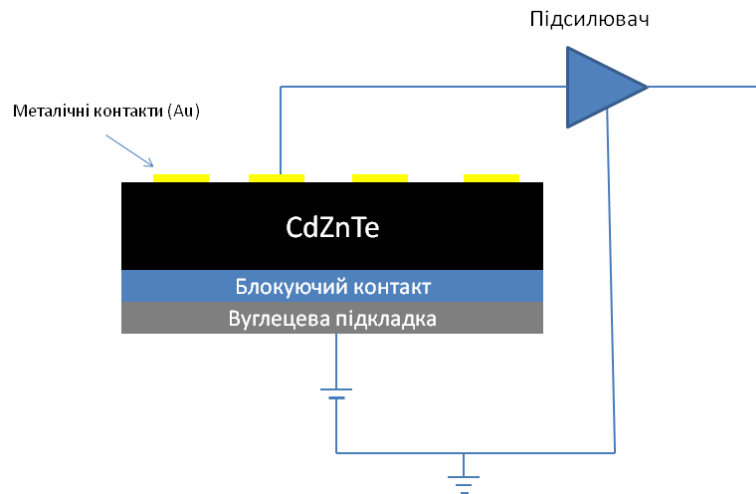


Рисунок 1.10 – Конструкція детектора жорсткого випромінювання на основі товстої плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Найкращих результатів було досягнуто при використанні у якості поглинаючого шару товстих плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ легованих донорними домішками (Cl, Sn) [35]. Введення домішок дозволило компенсувати мілкі акцептори наявні у твердому розчині р-типу провідності. У свою чергу це привело не тільки до значного підвищення питомого опору, який за своїм значенням наблизився до величин притаманним власним напівпровідникам, але й до інверсії провідності матеріалу. У результаті роздільна здатність цих плівкових детекторів досягала рівня приладів працюючих на основі кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (Рис. 1.11).

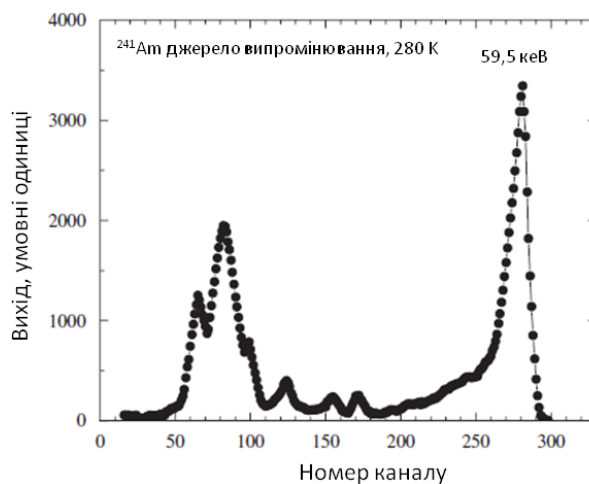


Рисунок 1.11 – Спектр гамма випромінювання ^{241}Am детектора на основі товстої плівки $\text{Cd}_{1-0.04}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}:\text{Cl}:\text{Sn}$ n-типу провідності [35]

Використання розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в якості поглинаючого шару детекторів іонізуючого випромінювання має ряд суттєвих переваг порівняно з $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. А саме, коефіцієнт сегрегації Mn у CdTe значно менший ніж Zn, що дозволяє отримувати більш рівномірний розподіл домішки. У випадку твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ширину ЗЗ матеріалу при введенні домішки змінюється удвічі швидше ніж у $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (13 меВ при зміні x на 0,01) [38]. Також, як було показано вище (Рис.1.6), ширина ЗЗ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ може змінюватись у ширшому діапазоні порівняно з $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Детектори на основі кристалічного $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ були розроблені у роботах [38, 39, 40]. Необхідно відзначити, що можливість виготовлення детекторів з використанням товстих плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ майже не досліджена.

У галузі фотовольтаїки найбільш перспективним вважається використання плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{Mn})_x\text{Te}$ в якості поглинаючого шару верхнього елемента тандемних сонячних перетворювачів (Рис. 1.12) де нижнім елементом виступає прилад з поглинаючим шаром CuInGaS (CIGS) з шириною ЗЗ $E_g=1$ еВ [40, 41]. У цьому випадку особливої важливості набуває можливість регулювання ширини ЗЗ твердих розчинів завдяки зміні концентрації домішки. Оптимальною для роботи сонячного перетворювача є конфігурація коли ширина ЗЗ поглинаючого шару СЕ становить $\sim 1,7$ еВ. Для $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ таке значення відповідає складу з $x\sim 0,2$. У такому випадку всі фотони які мають енергію більшу ніж 1,7 еВ поглинаються у верхньому шарі фотоперетворювача, а інші, з меншою енергією, поглинаються у нижньому шарі СЕ (CIGS). Таким чином, спектр поглинання сонячного фотоперетворювача значно розширюється. Теоретична ефективність тандемних СЕ на базі $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ та CIGS у наш час становить біля 40% [42, 43]. Плівки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ розглядаються як новий матеріал вікон СЕ, оскільки є широкозонними.

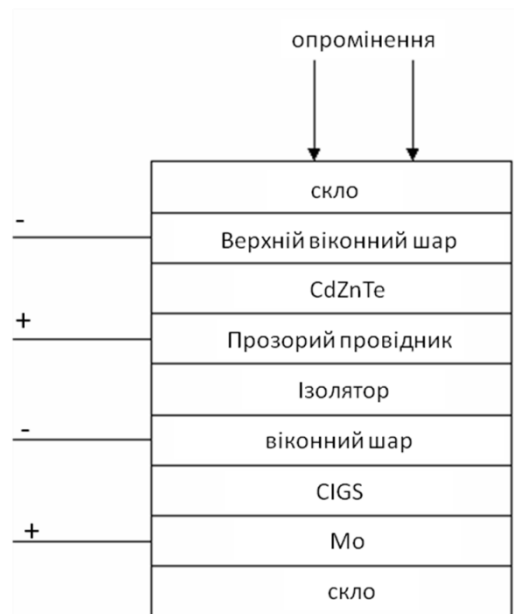


Рисунок 1.12 – Тандемний сонячний перетворювач на базі шарів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ та CIGS

Інше застосування розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ у якості поглинаючого шару сонячних перетворювачів полягає у створенні матеріалу у якого ширина ЗЗ плавно змінюється за товщиною зразка (так званих варізонних структур). У такому випадку слід очікувати утворення додаткової електрорушійної сили яка підвищує швидкість переносу заряду, збільшує їх час життя та зменшує швидкість рекомбінації вільних носіїв заряду [26].

Також $Cd_{1-x}Zn_xTe$ застосовується як проміжний шар для погодження кристалічних ґраток поглинаючого шару CdTe і традиційного тильного контактного шару ZnTe для яких характерна досить велика невідповідність періодів кристалічних ґраток (5,8 %) [44].

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Одержання плівок твердих розчинів сполук методом вакуумного випаровування у квазізамкненому об'ємі

Плівки твердих розчинів наносилися у вакуумній установці ВУП–5М (ВАТ “Selmi”, м. Суми) при тиску залишкових газів не більше, ніж $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Необхідність отримання шарів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро– і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у КЗО. Даний метод дозволяє наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Одночасно можливе отримання конденсатів, близьких за своїм складом до стехіометричних [21]. Окрім цього, в процесі конденсації в КЗО підтримується досить високий тиск пари компонентів сполук, який суттєво перевищує тиск залишкових газів в вакуумній камері, що сприяє значному зменшенню забруднення плівок атомами цих газів [45].

Схема пристрою, що використовувався для отримання плівок твердих розчинів, наведена на рис. 2.1.

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

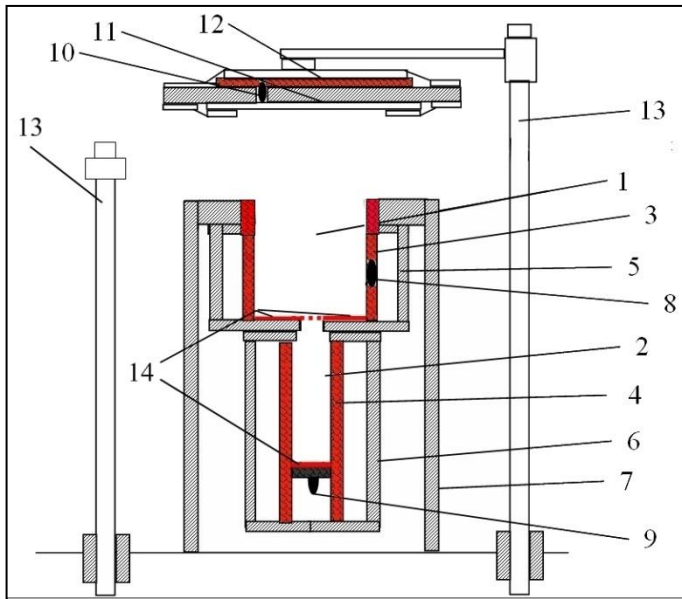


Рисунок 2.1 – Схема пристрою для синтезу плівок у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівачі стінок; 5–7 – теплові екрани; 8–10 – термопари; 11 – підкладка; 12 – нагрівник підкладки; 13 – штативи; 14 – нагрівальні елементи випарника

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

При отриманні плівок $Cd_{1-x}Zn_xTe$ здійснювалося співвипаровування шихти $CdTe$ та $ZnTe$ з двох незалежних джерел з різною температурою. З цією метою нами було розроблено і апробовано систему, схема якої наведена у роботі [46]. Температура випарника $CdTe$ (CdS) становила $T_{e(CdTe)} = 893$ К $T_{e(CdS)} = 893$ К, температура випарника $ZnTe$ – $T_{e(ZnTe)} = 993$ К ZnS – $T_{e(ZnS)} = 993$ К, температура підкладки у всіх випадках дорівнювала $T_s = 673$ К. У випарник $CdTe$ завантажувалася шихта телуриду (сульфіду) кадмію вагою 60 мг, кількість шихти $ZnTe$ змінювалася від зразка до зразка наступним чином – 0, 10, 20 та 30 мг.

Тонкі плівки $Cd_{1-x}Mn_xTe$ були отримані шляхом випаровування шихти зі складом $Cd_{70}Mn_{30}Te$. Температура підкладки становила $T_s = 423$ К. Температура випарника змінювалася у діапазоні $T_e = (923 \div 1073)$ К.

Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалось у вакуумі. Нанесення плівок твердих розчинів кадмію та цинку проводилося на різні типи неорієнтованих підкладок (скло, скло з нанесеним шаром ІТО).

Час конденсації шарів звичайно становив $t = 5\text{--}30$ хв. Він визначався заслінкою (4). Після закінчення процесу конденсації вона встановлювалася між підкладкою та випарником, а всі нагрівачі вимикалися.

2.2 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту

Морфологія поверхні та поперечного перерізу плівок халькогенідних сполук досліджувалася методами скануючої електронної (РЕММА–102). Середній розмір зерен (D) в шарах розраховувався методом Джефріса [40] за формулою: $D = k_0 \sqrt{S_0 / M^{-2} n_z}$, де k_0 – коефіцієнт форми зерна; S_0 – площа ділянки на мікрознімку; M – збільшення; n_z – число зерен на обраній ділянці.

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

2.3 Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок

Дослідження елементного складу плівок халькогенідів проводилося з використанням сканувального електронного мікроскопа РЕММА–103–01 методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (EDAX). Визначення концентрації матеріалу при цьому проводилися не менше ніж у п'яти точках на поверхні зразка з подальшим усередненням результатів. Для переходу від масової концентрації до атомної використовувалося наступне співвідношення [41]:

$$C_i(\% \text{ ат}) = \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i(\% \text{ мас})}{A_i} \right)}, \quad (2.1)$$

де A_i – атомна вага i -го елемента;

C_i – атомні та масові концентрації i -го елемента.

Для оцінювання відхилення складу плівок від стехіометрії використовувалося відношення C_A/C_B .

Елементний аналіз плівок також здійснювався з використанням рентгенівського характеристичного випромінювання, індукованого протонним пучком [42]. Дослідження проводилися на електростатичному прискорювачі «Сокіл» з енергією пучка протонів до 2 МеВ [43].

Знімалися сумарні спектри від декількох областей поверхні зразків (PIXE), поточкове сканування яких потім проводилося з використанням мікропучка (μ -PIXE). Зазвичай сканувалася ділянка плівки розміром 200×200 мкм. При цьому 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 отримана карта розподілу елементів твердого розчину по площі зразків і визначено елементний склад конденсатів в кількох областях плівок. Обробка спектрів PIXE, проводилася з використанням програми GUPIX.

2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження плівок були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4–07 у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом–Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку плівок зі сфалеритною структурою – на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [44].

Якість текстури плівок оцінювалась за методом Харріса [45–46]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полісна густина визначалась за наступною формулою:

$$P_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.2)$$

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

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі.

Далі будувалися залежності $P_i - (hkl)_i$ та $P_i - \varphi$, де φ – кут між віссю текстури та перпендикуляром до кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифрактограмах, (hkl) , тобто, індекси Міллера. Ці кути розраховувався для кубічної та гексагональної ґраток за виразами, наведеними у [46]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення P_i .

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - 1)^2}, \quad (2.3)$$

Як еталону неструктурованого зразка використовувалася відпалена шихта.

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази та a кубічної проводився по положенню K_{a1} складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.4)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.5)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.6)$$

де відношення c/a вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$.

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі–Джея у відповідності з методикою [46]. При цьому будувалися залежності $a(c) = 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ та $a(c) = \cos^2 \theta$.

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.4)–(2.5) для кожної

дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки a та c відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною $(a/c, c/a)$ є мінімальним. Потім з графіків $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки a та c і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення c/a (a/c) використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.4) та (2.5). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки отримані значення a , c та c/a не переставали змінюватися.

2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у плівках досліджених матеріалів за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [47]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [47].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок твердих розчинів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків з гексагональною структурою проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200), (101)–(202) та (002)–(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній

(002)–(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)–(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21^0 для площин (002)–(105)).

У випадку плівок з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [48]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.7)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.8)$$

$$\text{де } t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}; \quad c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}; \quad \beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2};$$

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

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

Згідно з [49], за величиною мікродеформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках халькогенідів.

Усереднена густина дислокацій, що утворюють межі блоків, може бути визначена за наступного співвідношення:

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.9)$$

де n – кількість дислокацій на кожній з шести граней блоку.

У випадку, коли дислокації розташовані переважно всередині субзерен, густину дислокацій можна отримати з виразу:

$$\rho_{\varepsilon} = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.10)$$

де F – число, що враховує, у скільки разів зростає енергія дислокації при взаємодії з іншими дислокаціями;

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі.

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.9), (2.10) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_{ε} .

Дещо інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [50]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.11)$$

Таким чином, співвідношення (2.9) – (2.11) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію.

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

2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок твердих розчинів халькогенідів проводилися на спектрофотометрі СФ–26. Була використана двопроменева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорості скляної підкладки. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта

відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась приставка ПЗО–2. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [51]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.12)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу [52]

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + \left((1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.13)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.14)$$

Для визначення оптичної ширини $33 E_g$ матеріалів нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [53]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.15)$$

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

$h\nu$ – енергія оптичних квантів.

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

2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів твердих розчинів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 при кімнатній температурі (297 К). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 514,5$ нм, $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 785$ нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної отриманої плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 cm^{-1} від кристалу кремнію.

2.8 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції

Вимірювання спектрів фотолюмінесценції були виконані з використанням стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором з фокальною довжиною $\lambda = 1\text{--}m$. Збудження забезпечувалося твердотільним лазером з довжиною хвилі 457 нм (2,71 eV) та накачкою з використанням CW діоду. При вимірюваннях інтенсивність збудження зменшувалась до 9 Вт/см^2 з використанням нейтральних скляних фільтрів. Спектри фотолюмінесценції були отримані за допомогою вискоефективного фото помножувача з термоелектричним охолодженням, що працював і режимі підрахунку фотонів. Температура зразка могла варіюватися від кімнатної температури (300 К) до температури 3,6 К з використання гелієвого кріостату замкненого циклу.

3 СТРУКТУРНІ, СУБСТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ХАЛЬКОГЕНІДІВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

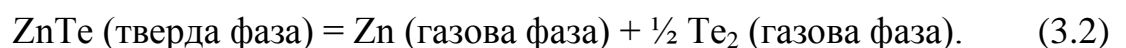
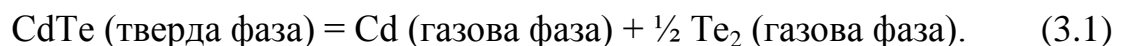
3.1 Структурні особливості плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Як описано раніше плівки твердих розчинів CZT отримувалися нами як шляхом співвипаровування подріблених кристалів CdTe та ZnTe з двох незалежних джерел так і випаровуванням шихти яка містила суміш цих напівпровідників у різних концентраціях.

Оскільки в основному ми використовували співвипаровування шихти телуридів кадмію та цинку з двох незалежних джерел, важливо було визначити температури випарників, які забезпечують оптимальні умови отримання плівок CZT.

Наші попередні дослідження свідчать, що оптимальні температури для нанесення плівок CdTe та ZnTe наступні: температура випарника CdTe $T_{e(\text{CdTe})} = 893 \text{ K}$ [54], температура випарника ZnTe $T_{e(\text{ZnTe})} = 993 \text{ K}$ [55] та температура підкладки $T_{s(\text{ZnTe})} = 693 \text{ K}$. Такі температурні режими дозволяють отримати високотекстуровані однофазні плівки сполук ZnTe та CdTe з низьким рівнем мікрореформацій, малою концентрацією дефектів пакування та дислокацій в об'ємі стовпчастих зерен, придатних для приладового використання.

Добре відомо, що складність отримання плівок твердого розчину CZT вакуумними методами пов'язана з тим, що сполуки CdTe та ZnTe випаровуються неконгруентно з дисоціацією. Процес випаровування може бути описаний формулою [56]:



В результаті газова фаза містить як атоми кадмію, цинку так і молекули телуру. Варто зазначити, що тиски насиченої пари Cd та Zn суттєво відрізняються при однаковій температурі випаровування. Таким чином,

важливо знайти температури випаровування сполук при яких парціальні тиски пари цих елементів були б близькими за величиною. Розрахунок парціальних тисків компонентів дослідженого розчину проведений нами раніше [57]. В результаті встановлено, що близькі за значенням парціальні тиски Cd і Zn ($P \sim 4$ Па) можна отримати при температурах випарників CdTe та ZnTe 893 К та 983 К відповідно. Порівняння вибраних температур з вище зазначеними оптимальними температурами для отримання плівок CdTe та ZnTe показує, що температура випарника CdTe $T_{e(\text{CdTe})} = 893$ К є оптимальною для випаровування CdTe, температура випарника ZnTe $T_{e(\text{ZnTe})} = 983$ К є близькою до оптимальної температури випаровування ZnTe (993 К). Саме тому ці температурні режими вибрані для співвипаровування шихти CdTe та ZnTe з метою отримання плівок твердих розчинів CZT.

На Рис. 3.1 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні досліджених плівок. Аналіз морфології їх поверхні показав, що середній розмір зерна зменшується від 5 до 3,5 мкм зі збільшенням концентрації цинку у плівках. З електронно-мікроскопічного знімку сколів плівок (рис. 3.1 f) було встановлено, що зерна мають стовпчасту структуру аналогічно чистим шарам CdTe та ZnTe [58], а їх товщина складає 22–29 мкм.

Типовий EDS спектр від зразка наведений на вставці рис. 3.1 d. Аналіз показав, що до складу отриманих плівок входять лише компоненти твердого розчину – Cd, Zn, Te. Сканування поверхні зразків показало, що вони є однорідними за складом за всією площею поверхні. Одержані спектри у подальшому були використані нами для визначення атомних концентрацій компонентів у шарах. Встановлено, що досліджені плівки мають концентрації цинку, що складає $x = 0$ (плівка CdTe), $x = 0,09$ (плівка CZT1), $x = 0,24$ (плівка CZT2), $x = 0,30$ (плівка CZT3) та $x = 1$ (плівка ZnTe).

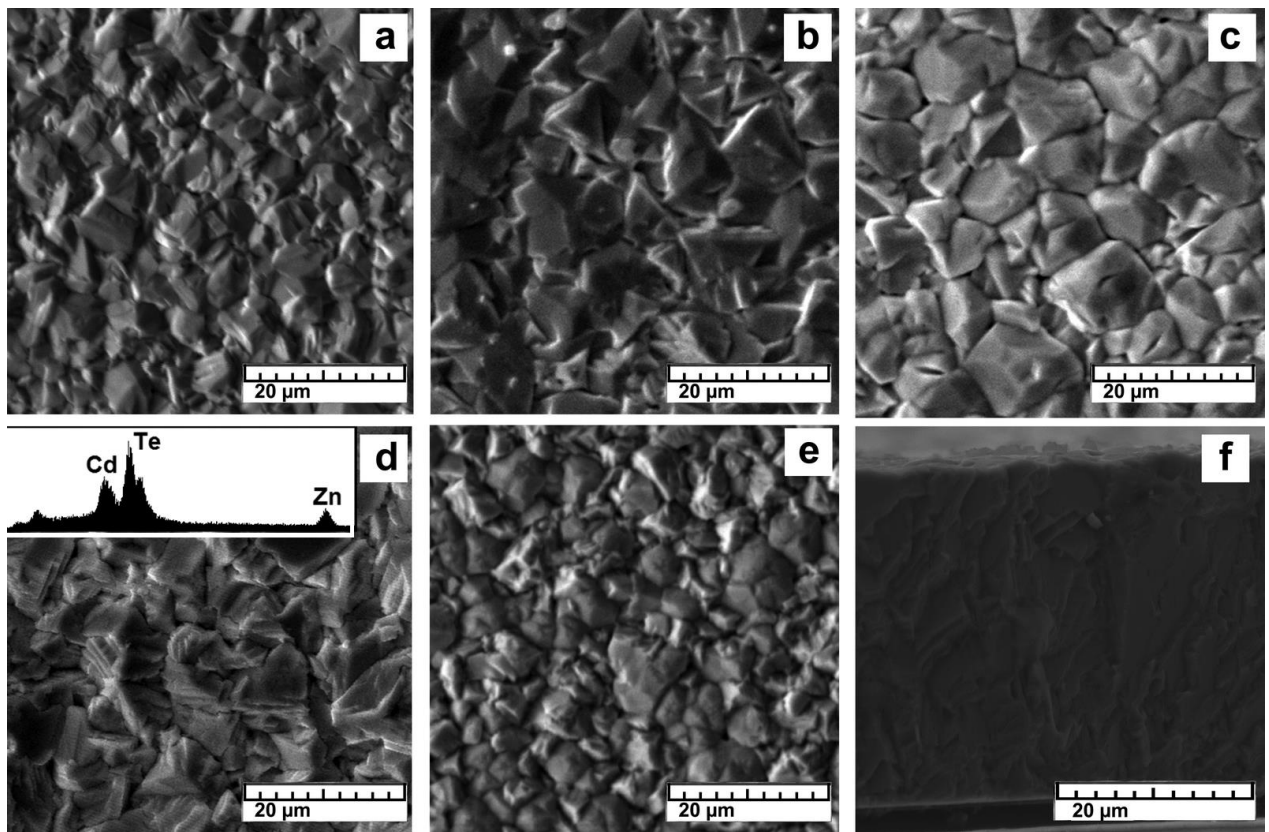


Рисунок 3.1 – Електронно–мікроскопічні знімки поверхні плівок з концентрацією цинку: $x = 0$ (CdTe) (a); $x = 0,09$ (b); $x = 0,24$ (c); $x = 0,30$ (d); $x = 1$ (ZnTe) (e) та сколу плівки з концентрацією цинку $x = 0,30$ (f). На вставці представлений EDS спектр плівки CZT

На Рис. 3.2 представлені дифрактограми від досліджених плівок. Як видно з рисунку, зі зростанням концентрації цинку в шарах, дифракційні піки зміщуються в сторону збільшення значення кута відбивання від відповідних кристалографічних площин.

Фазовий аналіз зразків проводився з використанням довідника JCPDS (картка № № 15–0770). Як видно з рисунку, на дифрактограмах домінує лінія на кутах $24,10^{\circ}$ – $24,60^{\circ}$, яка відповідає відбиванню від кристалографічних площин (111) кубічної фази CdTe, ZnTe, CZT. Також на спектрах виявлені піки пов'язані з відбиттям від площин (220), (311), (400), (422), (511) фази сфалериту. Сторонні фази у плівках, наприклад гексагональна фаза, не виявлені. Проте на дифрактограмах від плівок CZT1 (кут 32°) та CZT3 (кути

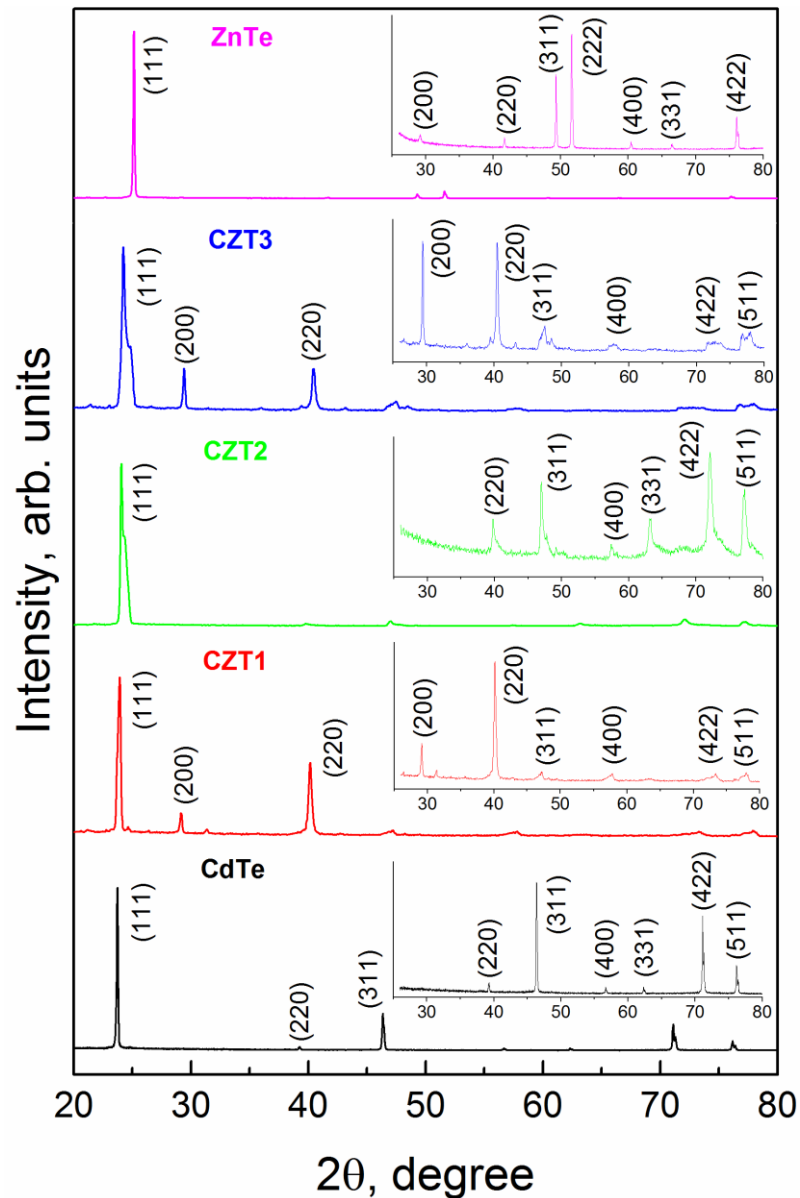


Рисунок 3.2 – Дифрактограми від плівок з різною концентрацією цинку, На вставці показано положення дифракційних піків (окрім (111)) у збільшеному масштабі

37° та 43°), спостерігаються піки низької інтенсивності, які не належать кубічній фазі CdZnTe. На нашу думку вони обумовлені відбиванням від площин плівки міді, яка була нанесена на край зразків в якості струмознімального контакту для дослідження їх на електронному мікроскопі.

На дифрактограмах від плівок CZT2 та CZT3 було виявлене розділення піків, що свідчить про утворення декількох твердих розчинів з дещо різною, але близькою, концентрацією цинку. Для того щоб ідентифікувати ці тверді

розчини було проведено розділення та симуляцію піків. Наприклад, в обох випадках пік (111) розділявся на пік з більшою інтенсивністю та пік зі значно меншою інтенсивністю. Для розрахунку структурних та субструктурних властивостей плівок ми використовували пік з більшою інтенсивністю.

Період кристалічної ґратки CZT є характеристикою надзвичайно чутливою до введення атомів цинку, тому що відбувається її деформація [59]. Тому ми проводили визначення параметру кристалічної ґратки матеріалу плівок за методом Нельсона – Рілі. Результати розрахунків наведені в таблиці 3.1. Як видно з таблиці, параметр кристалічної ґратки матеріалу CZT зменшується зі збільшенням концентрації цинку, що співпадає з літературними даними.

Таблиця 3.1 – Параметр кристалічної ґратки та концентрація складових плівок.

Зразок	Zn (x) за даними EDS	Стала ґратки a, нм	Zn (x) за параметром кристалічної ґратки			
			Берченко [60]	Ramalingam [61]	Vegard (JCPDS) [62, 63]	Наші дані
CdTe	0	0,64947	0	0	0	0
CZT1	0,09	0,64465	0,09	0,095	0,090	0,11
CZT2	0,24	0,64043	0,18	0,200	0,205	0,22
CZT3	0,30	0,63626	0,29	0,305	0,315	0,33
ZnTe	1	0,61233	1	1	1	1

Для подальшого визначення концентрації цинку, ми використали закон Вегарда, який описує залежність між концентрацією цинку та параметром кристалічної ґратки матеріалу

$$a(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) = a(\text{ZnTe}) + (1 - x)[a(\text{CdTe}) - a(\text{ZnTe})], \quad (3.3)$$

де $a(\text{CdTe})$ та $a(\text{ZnTe})$ – параметри кристалічної ґратки CdTe та ZnTe відповідно, x – значення концентрації цинку.

Варто зазначити, що використання різних даних щодо параметра кристалічної ґратки $a(\text{CdTe})$ та $a(\text{ZnTe})$ призводить до різної залежності a від x .

Як значення параметрів кристалічної ґратки чистих сполук ми використовували довідникові дані для монокристалів CdTe , ZnTe [62, 63] скориставшись законом Вегарда та результати, отримані у цьому дослідженні (Рис. 3.3 лінія 4). Окрім рівняння 10 ми використовувували також залежності концентрації від параметру кристалічної ґратки твердих розчинів, які були експериментально знайдені в роботах Берченко [60] та Ramalingam [61] (Рис. 3.3 лінії 1–2).

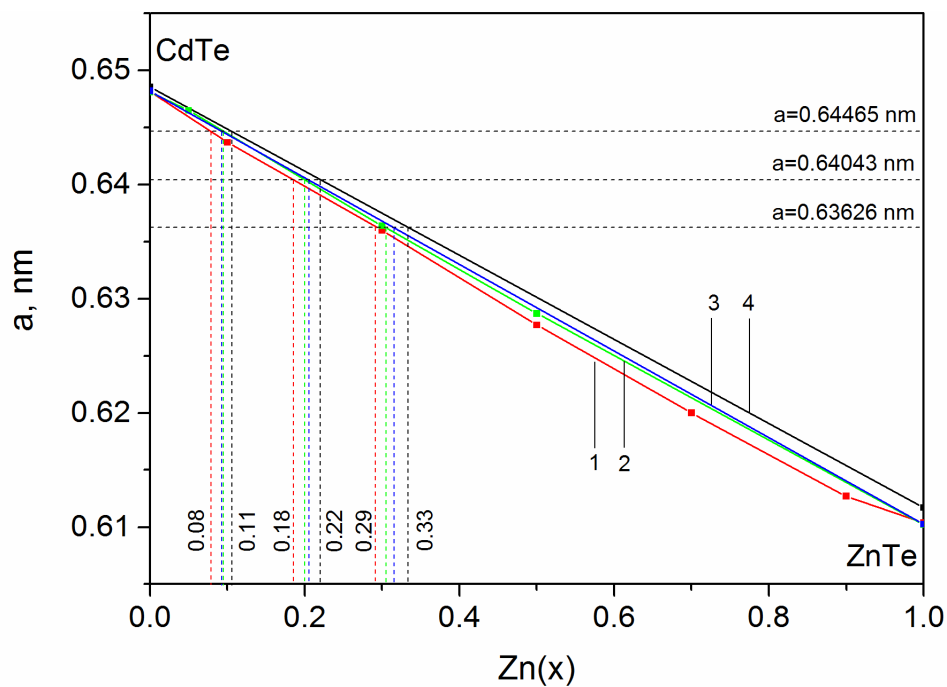


Рисунок 3.3 – Визначення концентрації твердого розчину за періодом ґратки матеріалу (1 – Берченко [60], 2 – Ramalingam [61], 3 – Vegard [62, 63], 4 – наші дані), Штрихована лінія вказує на інтервал значень концентрації цинку в плівках CZT отриманих згідно різним вихідним даним

Аналіз залежностей $a-x$ представлений в роботах [60, 61] свідчить, що існує деяка відмінність між реальними значеннями параметра кристалічної ґратки твердих розчинів CZT та значеннями, знайденими за законом Вегарда,

тому нами одержаний інтервал можливих концентрацій цинку у досліджених плівках (Рис. 3.3). Ці дані наведені у таблиці 3.1.

Як видно з таблиці 3.1, значення x отримані за періодом гратки матеріалу досить добре корелюють з даними отриманими методом EDS. Відмінність може бути обумовлена присутністю у плівках макронапружень та неоднорідністю розподілу цинку за товщиною плівки.

Розрахунок значень полюсної густини отриманих шарів показав, що вони мають аксіальну текстуру росту [111]. Варто зазначити, що ця текстура росту є типовою для плівок A_2B_6 зі структурою сфалерит, отриманих вакуумними методами [54, 55, 58]. Розрахунки показали, що якість текстури росту тонких шарів слабко залежить від вмісту цинку (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Залежність полюсної густини P_i від кута φ між віссю текстури та нормаллю до відбиваючої площини.

Зразок	$Zn(x)$	f , відн. од.	Полюсна густина, P_i , відн. од.						
			(111) $\varphi=0,00$	(422) $\varphi=19,47$	(331) $\varphi=22,00$	(311) $\varphi=29,50$	(220) $\varphi=35,27$	(511) $\varphi=38,94$	(400) $\varphi=54,74$
CdTe	0	0,80	1,33	2,15	0,19	1,02	0,05	1,97	0,30
CZT1	0,09	0,71	1,98	0,61	0,01	0,22	1,54	1,70	0,94
CZT2	0,24	0,97	2,87	1,18	0,45	0,28	0,07	1,89	0,27
CZT3	0,30	0,79	2,17	0,48	0,17	0,42	0,93	2,24	0,59
ZnTe	1	1,72	4,72	0,59	0,08	0,38	0,03	–	0,19

Результати розрахунку розмірів ОКР та рівня мікрореформацій (рівняння 4–5) за методом Дебая–Шеррера у плівках CZT у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (111), (220) та (311) наведені на рисунку 3.4. Як видно з рис. 3.4, розмір ОКР у напрямі (111) зменшується від 74 до 27 нм при збільшенні x . Аналогічна тенденція прослідковується у всіх інших кристалографічних напрямках. Як видно зі вставки рис. 3.4, при збільшенні концентрації цинку від $x = 0$ до $x = 0,09$ спостерігається збільшення рівня мікрореформацій у плівках від 0,0007 до 0,0012. При подальшому рості

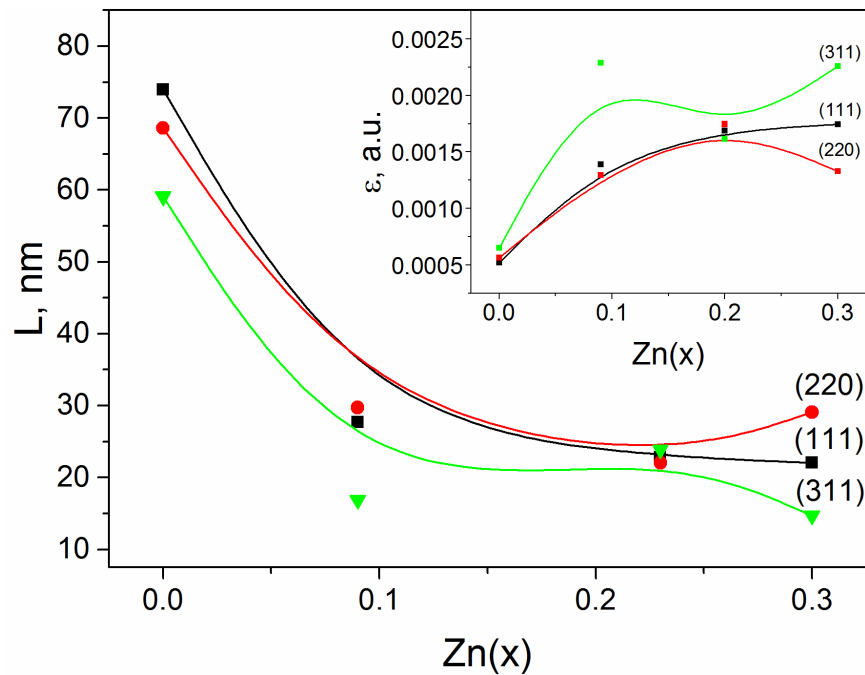


Рисунок 3.4 – Залежність розмірів ОКР (L) в плівках від концентрації цинку. Представлені значення для кристалографічних напрямів [111], [220] та [311]. На вставці показана залежність рівня мікродеформацій (ϵ) від концентрації цинку для напрямів [111], [220] та [311].

концентрації цинку в шарах рівень мікродеформацій збільшується більш повільно до величини $\epsilon_{(111)}=0.002$.

Для зразків CZT1, CZT3 та ZnTe розрахунок розмірів ОКР та рівня мікродеформацій був виконаний також з використанням більш точного методу Хола, оскільки на дифрактограмах лише цих зразків були виявлені відбиття від паралельних кристалографічних площин (111)–(222) та (200)–(400). Результати розрахунків наведені в Таблиці 3.3. Як видно з таблиці 3.3, розміри ОКР, розраховані з використанням формули Дебая–Шеррера мають значення в 1,5–2 рази менші, ніж результати отримані методом апроксимації Хола. Аналогічна тенденція спостерігається у випадку розрахунку рівня мікродеформацій. Така різниця спричинена тим, що на відміну від методу Дебая–Шеррера, метод апроксимації Хола дозволяє розділити внесок мікронапружень та ОКР в уширення дифракційного піку.

Таблиця 3.3 – Субструктурні властивості плівок CdTe, CZT та ZnTe

Зразок	Zn (x)	hkl	L, нм Шерпер	$\varepsilon, \times 10^{-3}$ Шерпер	L, нм Гаус	$\varepsilon, \times 10^{-3}$ Гаус	L, нм Коші	$\varepsilon, \times 10^{-3}$ Коші
CdTe	0	(111)	74	0,5	–	–	–	–
CZT1	0,09	(111)	28	1,4	–	–	–	–
		(200)	41	0,9	–	–	–	–
		(400)	31	1,2	–	–	–	–
		(200) – (400)	–	–	66	1,2	49	2,1
CZT2	0,24	(111)	23	1,7	–	–	–	–
CZT3	0,30	(111)	22	1,7	–	–	–	–
		(200)	38	9,5	–	–	–	–
		(400)	30	1,2	–	–	–	–
		(200) – (400)	–	–	58	1,2	45	2,1
ZnTe	1	(111)	64	0,6	–	–	–	–
		(222)	53	0,7	–	–	–	–
		(111) – (222)	–	–	89	0,6	71	1,3

3.2 Люмінісцентні властивості плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Вимірювання спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ) [64 – 66] дозволяє визначити характер і положення енергетичних рівнів власних точкових дефектів, залишкових домішок, а також приблизну концентрацію дислокацій в напівпровідниковому матеріалі [67, 68]. 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 $3E_g$ напівпровідника. 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 [69 – 71]. 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 [72, 73]. 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 Γ_3 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 [74-76]. 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 Γ_3 плівок напівпровідникових твердих розчинів при великій концентрації компонентів за допомогою вимірювань спектрів ФЛ проводиться не зовсім вірно. Аналіз спектрів ФЛ твердих розчинів CZT, представлений нижче, враховує цей ефект.

Спектри ФЛ від досліджених плівок зняті при $T=4$ К наведені на рис. 3.5. На рис. 3.6. наведені спектри, отримані при різних температурах, зразків

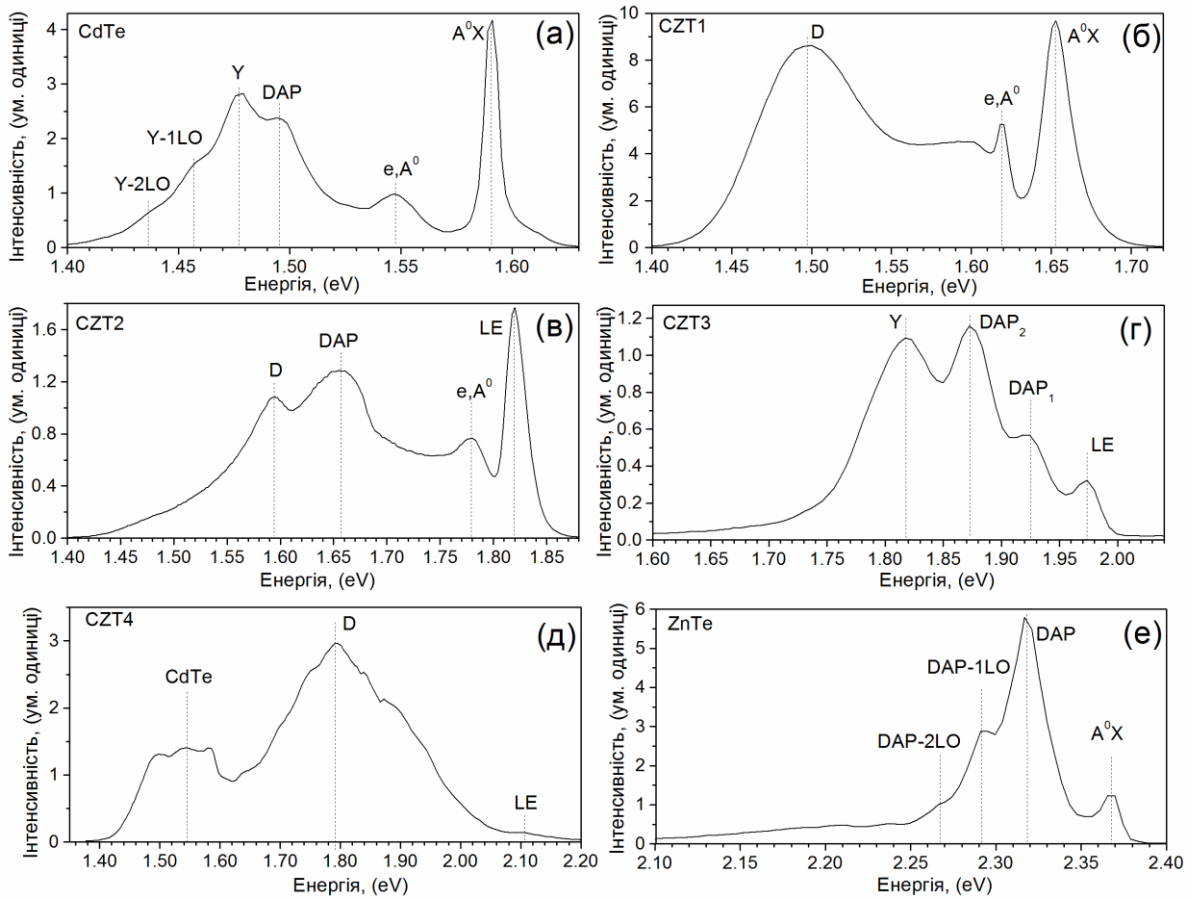


Рисунок 3.5 – Спектри ФЛ від плівок з різною концентрацією цинку ($T = 4$ K): S1 (а), S2(б), S3 (в), S4 (г), S5 (д), S6 (е)

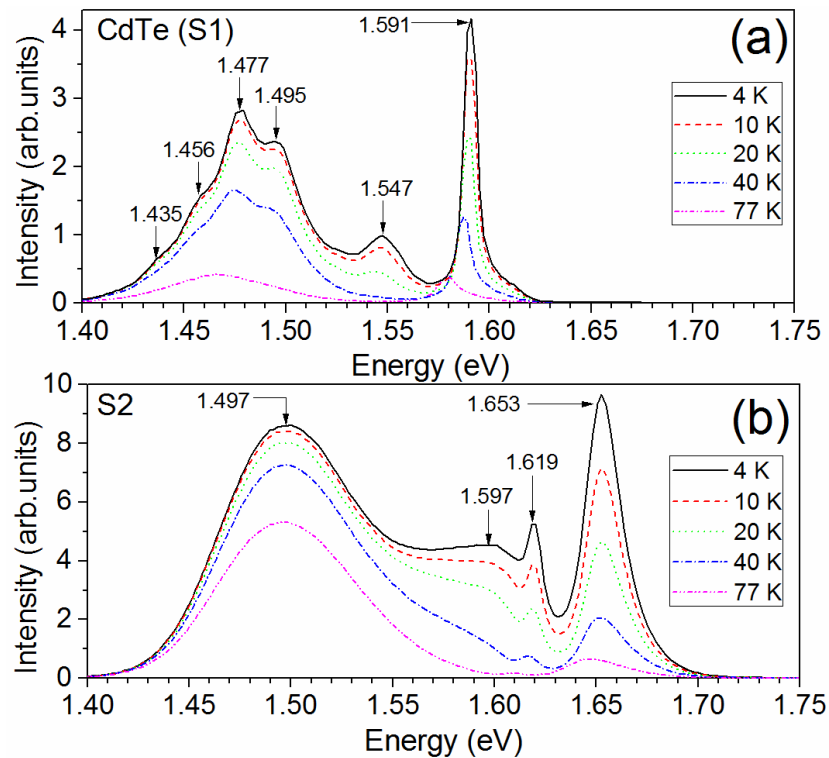


Рисунок 3.6 – Спектри ФЛ, зняті при різній температурі, від зразків S1 – CdTe (а), S2 – CZT (б)

S1 і S2. Зразок S1 відповідає товстій плівці CdTe, отриманій при тих же умовах росту, що і плівки CZT. Слід зазначити, що цей же телурид кадмію використовувався для осадження плівок твердих розчинів.

Електронно мікроскопічні знімки поверхні досліджених зразків наведені на рисунку 3.7. Структурний аналіз показав, що плівки мають полікристалічну структуру сфалеритної фази з середнім розміром зерен від 5,0 мкм до 8,0 мкм. Товщина плівок становила приблизно 30 мкм. Основні структурні та субструктурні характеристики зразків наведені у таблиці 3.4.

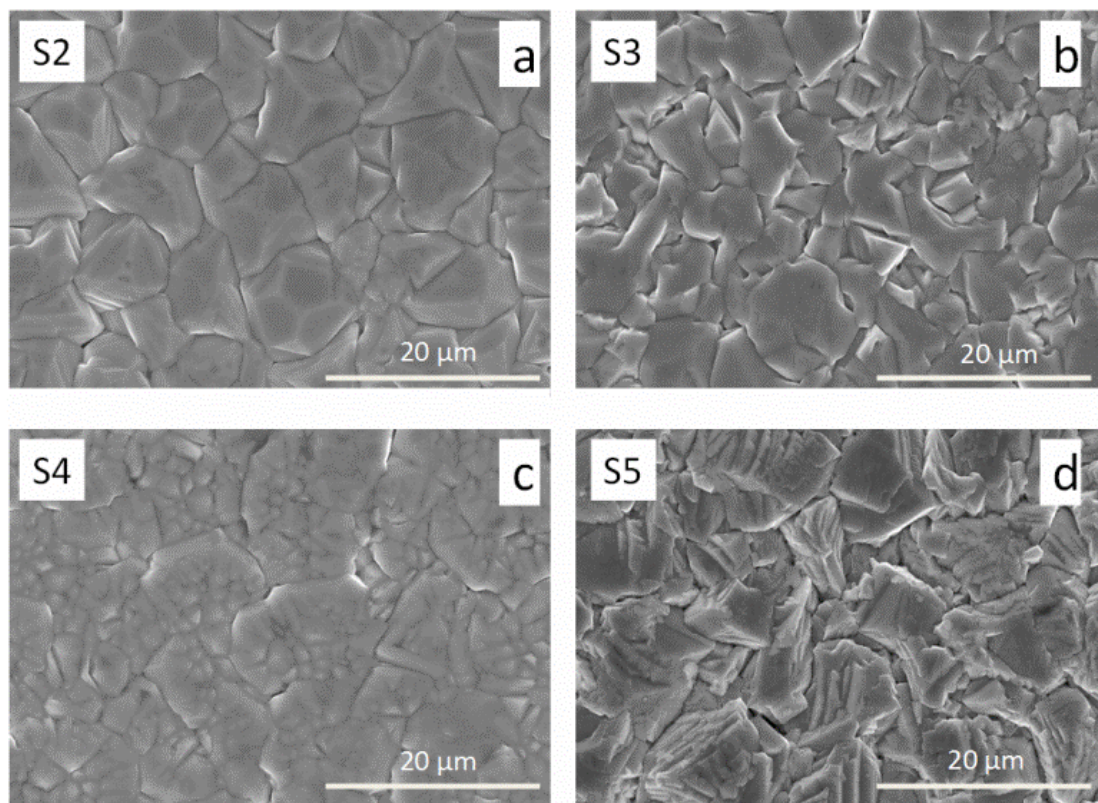


Рисунок 3.7 – Електронно-мікроскопічні знімки поверхні зразків: S2 (a), S3 (b), S4 (c), S5 (d)

Аналіз наведеного на рис. 3.6 спектру ФЛ свідчить про інтенсивне екситонне випромінювання з енергією $E = 1,591$ eВ, обумовлене рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральному акцепторі (A^0X -лінія) утвореному за участю вакансій кадмію (V_{Cd}) [77]. Присутність цієї лінії у

спектрі ФЛ свідчить про p -тип провідності зразка CdTe. Енергія даної лінії при різних температурах (4, 10, 20 і 40 K, відповідно) дорівнює 1,591 еВ, 1,591 еВ, 1,589 еВ та 1,587 еВ, що відображає температурну залежність ширини ЗЗ матеріалу. Як уже вказувалося вище, ця енергія дорівнює енергетичному положенню екситона A^0X (E_A^{ex}) плюс енергія його зв'язку з акцептором, яка для CdTe дорівнює ~ 5 меВ, при цьому енергія утворення вільного екситона 10 меВ, звідси знайдемо енергію ЗЗ матеріалу $E_g = E_A^{ex} + 15$ меВ [54]. Таким чином, енергетичний стан вільного екситона в півці CdTe лежить при 1,596 еВ, а ширина ЗЗ матеріалу становить 1,606 еВ. Ці значення енергії збігаються з відповідними енергіями відомими для об'ємних кристалів CdTe. Наявність інтенсивної екситонної лінії вказує на досить гарну оптичну якість досліджених напівпровідникових плівок CdTe [78]. Слід зазначити, що форма розглянутої лінії практично симетрична. Однак її високоенергетичне плече трохи зтягнуте в наслідок 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 при 1,547 еВ обумовлена рекомбінацією вільних електронів на акцепторних центрах ((e, A) – перехід) [79, 80]. Знаючи енергію цієї лінії і значення E_g (4,5 K) = 1,606 еВ для CdTe, ми можемо визначити енергію акцепторного рівня. Згідно з [68] енергія цієї лінії може бути предсавлена наступним чином $E(e; A) = E_g - E_A + \xi kT$. Звідси, легко отримати енергію акцепторного центра, зв'язаного з (e, A) – переходом, а саме $E_A = 59$ меВ. Це значення близьке до значення енергії залягання залишкової акцепторної домішки Li чи Na (58,0 меВ і 58,7 меВ, відповідно) [81]. Енергія екситонних комплексів з цими акцепторними домішками складає біля 1,589 еВ [81]. Це вказує на те, що лінія A^0X складається з декількох ліній, що перекриваються. Судячи з усього інтенсивність цієї лінії в основному визначається емісією комплексу який включає вакансію кадмію.

Широка полоса випромінювання при 1,495 еВ може бути обумовлена рекомбінацією донорно–акцепторних пар (DAP) с участю комплексів ($V_{Cd} - D$), де D залишковий донор (атоми металів III чи VII групи). Різниця між

шириною 33 матеріалу $E_g = 1,606$ еВ ($T = 4,5$ К) і положенням цього піку дорівнює 111 меВ в то й же час енергія мілкового донора в CdTe дорівнює 14 меВ [82]. Використовуючи ці параметри аналогічно [68], ми знайшли енергію акцепторного центра, що приймає участь у випромінюванні пов'язаному з DAP, а саме 117 меВ. Ця енергія близька до енергії акцепторного центра Ag (107 меВ) [81]. Друга інтенсивна полоса спектру ФЛ створена 1LO– і 2LO– фононними повтореннями піку 1,477 еВ які мають енергії 1,456 еВ і 1,435 еВ відповідно. Звідси зрозуміло, що енергія фонона LO у матеріалі складає 21 меВ. Згідно з [83-86] полоса ФЛ при енергії 1,477 еВ пов'язана з Y центром, який відповідає екситонам, зв'язаним на дислокаціях ковзання. Таким чином, інтенсивність полоси Y може бути використана як індикатор присутності у плівках CdTe дислокацій.

У спектрі ФЛ плівок твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (зразок S_2), який представлений на рис. 3.6 b, спостерігається інтенсивна лінія випромінювання екситонів при 1,653 еВ. Ця лінія головним чином обумовлена рекомбінацією екситонів, зв'язаних на нейтральному акцепторі (A^0X лінія). Потрібно відмітити, що ця лінія має високу енергетичну асиметрію, що може бути обумовлено перекриттям A^0X лінії з лініями локалізованих екситонів, які знаходяться в області більш високих енергій. Інша лінія з енергією 1,619 еВ пов'язана з (e, A) переходом, де акцептором виступає вакансія кадмію, яка має енергію, що дорівнює 49 меВ. Напівширина цієї лінії менша, ніж спостерігалася для плівки CdTe. Ми вважаємо, що в останньому випадку участь в цих оптичних переходах приймають акцепторні домішки з іншими енергіями іонізації. Це можуть бути такі залишкові домішки як Li, Na, N і P з енергіями активації 58,0, 58,7, 56,0 і 68,2 меВ [81]. Як видно з рис. 3.6 b 1LO– фононне повторення (E, A)–переходу спостерігається при 1,597 еВ. Інша дуже широка полоса ФЛ на спектрі при 1,497 еВ відповідає так званій D полосі. Вона обумовлена присутністю точкових і протяжних дефектів типу дислокацій, а також присутністю мікронапруги у плівках [84, 87].

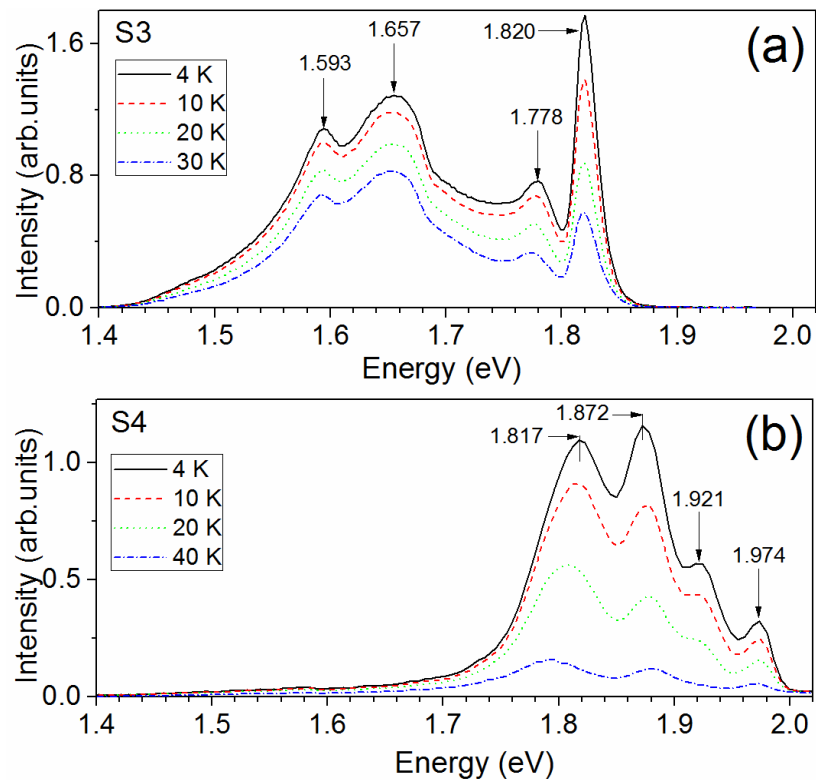


Рисунок 3.8 – Спектри ФЛ, зняті при різній температурі, від зразків S3 (a), S4 (б)

Слід зазначити, що її ширина на піввисоті дорівнює 24 meV, тобто практично збігається з аналогічним значенням отриманим для зразка S2 (23 meV), хоча концентрація цинку у зразку S3 є суттєво вищою. Очевидно, що підвищення концентрації Zn вище $x=0,10$ призводить до збільшення внеску локалізованих екситонів, лінія яких стає домінуючою в екситонній області спектра. На нашу думку, ця екситонна лінія, яка є практично симетричною, в основному обумовлена рекомбінацією локалізованих екситонів. Енергія цієї лінії є температурно незалежною в інтервалі температур $T=4,5-40$ K. У той же час, ширина $\text{Zn}_{0,10}\text{CdTe}$ зменшується в цій області температур приблизно на 4 meV. Це відбувається через випромінювання при підвищенні температури локалізованих екситонів у збудженому стані. Таким чином, для зразка S3 емісія локалізованих екситонів домінує в спектрі ФЛ. Беручи до уваги величину енергії $1/2$ FWHM, яка дорівнює 12 meV для локалізованих екситонів ми припускаємо, що ширина $\text{Zn}_{0,10}\text{CdTe}$ матеріалу зразка S3 складає 1,842 eV.

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) [81]. З іншого боку, ця група рівнів може бути результатом переходів за участю донорних і акцепторних центрів (DAP), 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 DAP за участю A-центрів і D смугі, пов'язаної з наявністю дислокацій.

Як видно з рис. 3.8 b, спектр ФЛ зразка S4 зміщується в область більш високих енергій в порівнянні із зразком S3. Подібно зразку S3, високоенергетична лінія при енергії 1,974 еВ відповідає рекомбінація локалізованих екситонів і її енергія не залежить від температури. Зменшення інтенсивності ($A^\circ X$) – лінії і може бути викликана збільшенням рівня мікронапруги і зменшенням розмірів областей когерентного розсіювання у зразку S4. З огляду на значення енергії $1/2$ FWHM для цієї екситонної лінії (12 меВ) ми можемо визначити значення E_g матеріалу, яке для цього зразка дорівнює 1,996 еВ. Інша смуга ФЛ при 1,921 еВ, може бути викликана переходом (e, A) – за участю акцепторних центрів, які мають енергію 75 МеВ або, з більшою ймовірністю, рекомбінації DAP з енергії 14 МеВ і 61 МеВ. Остання енергія близька до енергії акцепторних центрів, викликаних наявністю залишкових домішок, таких як Li або Na. Широка смуга ФЛ при 1,872 еВ і 1,817 еВ відповідають DAP рекомбінації і емісії γ -діапазону, відповідно. Таким чином, очікується, що енергія акцепторних центрів становить близько 110 МеВ, що близько до енергії акцепторні центр Ag (107 МеВ) [81].

На рис. 3.9 а) наведений спектр ФЛ зразка S5, що містить найвищу концентрацію атомів цинку. Особливістю цього спектру є наявність випромінювання в спектральній області, яка дуже близька до тієї, що

спостерігалася для плівки CdTe (зразок S1). Зокрема, лінія 1,585 eV дуже близька за енергією до (A°X)–лінії. Інша лінія при енергії 1,546 eV, може бути викликана переходом (e, A). В цьому випадку енергія акцептора дорівнює приблизно 60 MeV і практично збігається з енергією залягнення рівнів таких акцепторів як Li і Na. Випромінювання при 1,495 eV також збігається з рекомбінацією DAP з акцептором, який має енергією 111 MeV, аналогічну тій що спостерігалася у зразку S1. Розширення цих ліній зумовлене наявністю високої концентрації мікронапруги в досліджуваному зразку.

Це підтверджує дуже широка смуга у спектрі при 1,796 eV яка швидше за все, пов'язана з випромінюванням за участю різних внутрішніх дефектів, особливо дислокацій. В високо енергетичній області спектра спостерігається малоінтенсивна смуга ФЛ при енергії близько 2,100 eV. Ця смуга може бути визначена як сильно уширена лінія локалізованих екситонів. У цьому випадку напівширина лінії FWHM становить близько 40 MeV. Таким чином, ширина ζ матеріалу сильно збагаченого Zn (зразок S5) може дорівнювати приблизно 2,150 eV.

На рис. 3.9 b наведено спектр ФЛ зразка S6 (плівка ZnTe). Лінія з найбільшою енергією при 2,365 eV відповідає лінії A°X і пов'язана з екситонним комплексом, що містить як акцептор вакансію цинка [88]. Згідно з [88] енергетичний стан вільного екситона в плівках ZnTe відповідає енергії 2,384 eV. З огляду на енергію зв'язування вільного екситона (11 meV) можна визначити ширину ζ ZnTe, яка складає 2,395 eV. Найбільш інтенсивна лінія при енергії 2,317 eV викликана випромінюванням DAP і є нуль–фононною лінією. У цьому випадок, цей центр утворений донором Cl_{Te} з енергією іонізації 22 MeV і акцептором V_{Zn} з енергією іонізації 56 MeV [88]. Інші лінії, які спостерігаються у короткохвильовій області спектра при 2,291 eV, 2,265 eV, 2,238 eV, 2,213 eV і 2,186 eV обумовлені фононними повтореннями 1LO–, 2LO–, 3LO–, 4LO– і 5LO лінії 2,317 eV. Широка смуга при 1.622 eV обумовлена випромінюванням за участю глибокого домішкового центру.

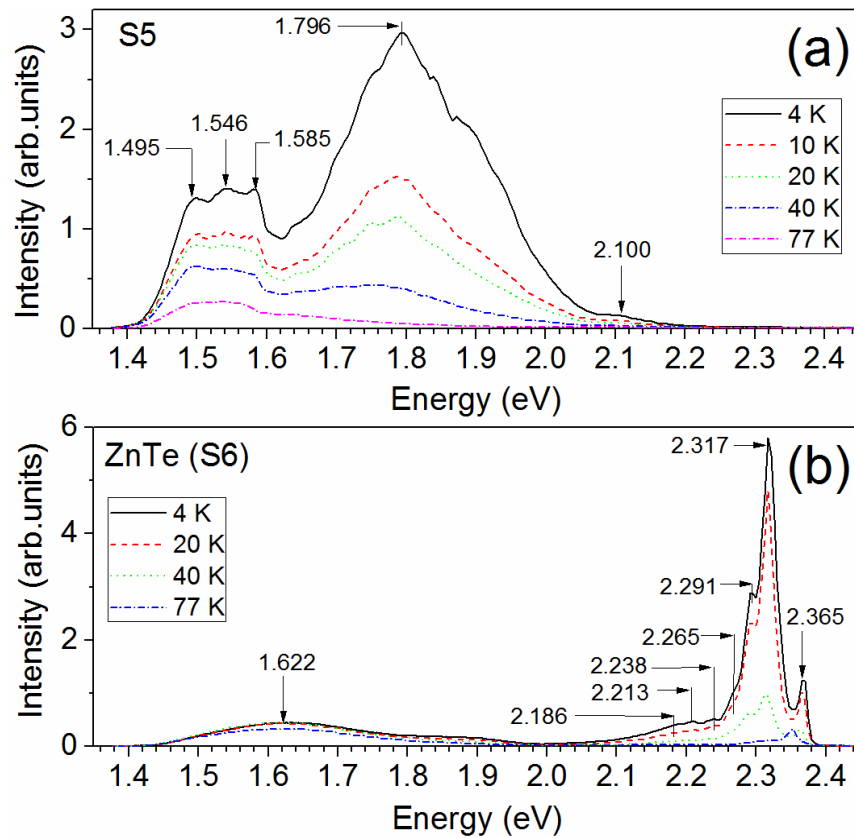


Рисунок 3.9 – Спектри ФЛ, зразків: S5 (a), S6 (b)

На рис. 3.10 представлена концентраційна залежність ширини матеріалу досліджених плівок CZT. Як видно з цього рисунку, E_g досліджених плівок апроксимується лінійною залежністю, яка може бути описана наступним рівнянням: $E_g(x) = 1,606 \text{ eV} + 0,79 x$

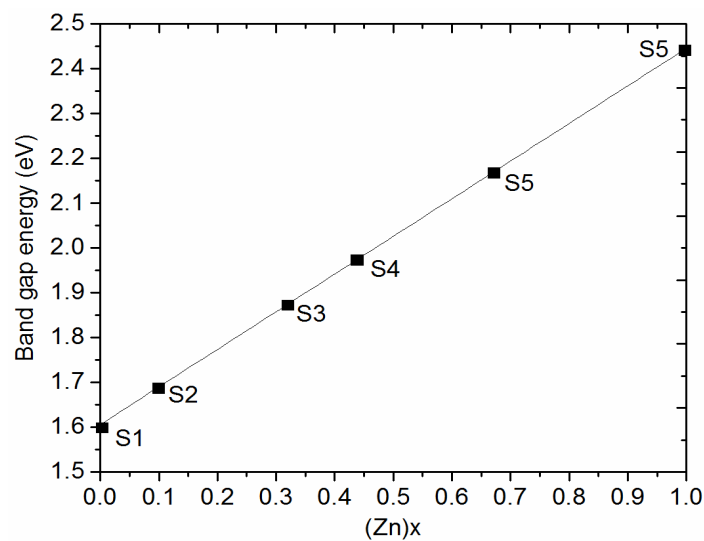


Рисунок 3.10 – Концентраційна залежність ширини $E_g(x)$ плівок твердих розчинів Cd_{1-x}Zn_xTe

3.3 Раманівські спектри від плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

Дослідження плівок твердих розчинів проводилося нами методом раманівської спектроскопії. Для достовірного аналізу отриманих результатів повинні бути обрані оптимальні умови (потужність і довжина хвилі збудження, час накопичення імпульсів) вимірювань, які забезпечують хорошу якість спектрів. При цьому високе відношення сигнал–шум досягається при резонансних умовах, коли енергія вихідних фотонів E_{in} близька до ширини $3\omega_{\text{LO}}$ E_g матеріалу [89-91]. Для кристалів CdTe і ZnTe при кімнатній температурі ця величина відповідає енергії 1,51 і 2,27 еВ, відповідно [79]. Наприклад, автори робіт [89, 91] пропонують використовувати енергію збуджуючого випромінювання, яка трохи вища E_g . Таким чином, у випадку використання методу Рамана для вивчення плівок CZT зі змінною концентрацією Zn [91], довжина хвилі лазерного збудження повинна зменшуватися при підвищенні концентрації Zn у твердому розчині. Тому, інфрачервоне (755 нм), червоне (647 нм) і зелене (514 нм) випромінювання були використані для дослідження зразків CdTe, CZT і ZnTe відповідно. Слід зазначити, що при резонансних умовах можна чекати високого фону люмінесценції у спектрах. Підвищений фон робить аналіз спектрів більш складним [92, 93], і може привести до переповнення детектору.

Резонансні умови також спостерігається, якщо енергія збуджуючого випромінювання E_{in} близька до ширини $3\omega_{\text{LO}}$ матеріалу з урахуванням спінової енергії $E_g + \Delta$ [93] (при кімнатній температурі для CdTe $E_g + \Delta = 2,41$ еВ [94]), або, якщо для енергії збуджуючого фотона виконується наступна умова ($E_{\text{in}} - h\omega_{\text{LO}} = E_g + \Delta$) ($h\omega_{\text{LO}} = 21,2$ меВ для CdTe при температурі 2 К [93]), де $h\omega_{\text{LO}}$ енергія фонона у матеріалі.

Дуже важливо при зніманні уникнути локального перегріву матеріалу, що може призвести до неправильної інтерпретації отриманих результатів. Відомо, що збудження зеленим світлом з високою енергією часто використовується для раманівського дослідження зразків CdTe і CZT з

низькою концентрацією Zn [95-97]. Енергія зеленого або синього випромінювання набагато вища, ніж ширина 3ZnCdTe або твердого розчину CZT з малим вмістом Zn і, отже, відбувається сильне поглинання збуджуючого випромінювання. У цьому випадку, глибина поглинання випромінювання зеленої частини спектра для CdTe і ZnTe складає всього 200 і 400 нм, відповідно [95]. Таким чином, таке світло поглинається в тонкому приповерхневому шарі плівки, що може привести до локального нагрівання матеріалу з подальшим збагаченням його поверхні Te, навіть при низькій потужності лазера збудження [95, 98, 99]. Тому нами для визначення положення мод обумовлених Te, з використанням трьох доступних довжин хвилі збуджуючого випромінювання, був досліджений еталонний кристал телуру.

Як видно з рис. 3.11 були отримані хороші спектри 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 збудження становила 67,8 і 6 Вт/см² для лазерів з довжиною хвилі 514, 633 і 785 нм відповідно. Виміряні раманівські спектри кристала Te (рис. 3.11) містять три типових піка, обумовлених фононами з симетрією A_1 при 123 см⁻¹ і E_{TO} моди при 95 і 143 см⁻¹ [96].

Крім того, для визначення оптимальних умов вимірювання чистого CdTe для збудження плівок теж використовувалися три різних лазери. Відповідні спектри представлені на рис. 3.12. Встановлено, що спектри зразка CdTe (рис. 3.12 а), які отримані при таких умовах: 1200 с, 514 нм ($E=2,41$ еВ) 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 [79, 89, 93, 96, 100]. Слід зазначити, що правила відбору для цинкової обманки з орієнтацією кристала (111) дозволяють наявність у полікристалічних плівках моди TO_1 [96]. На відміну

від цього для кристалів з орієнтацією (100) ця мода заборонена [89, 96].
Енергія збудження 2,41 еВ

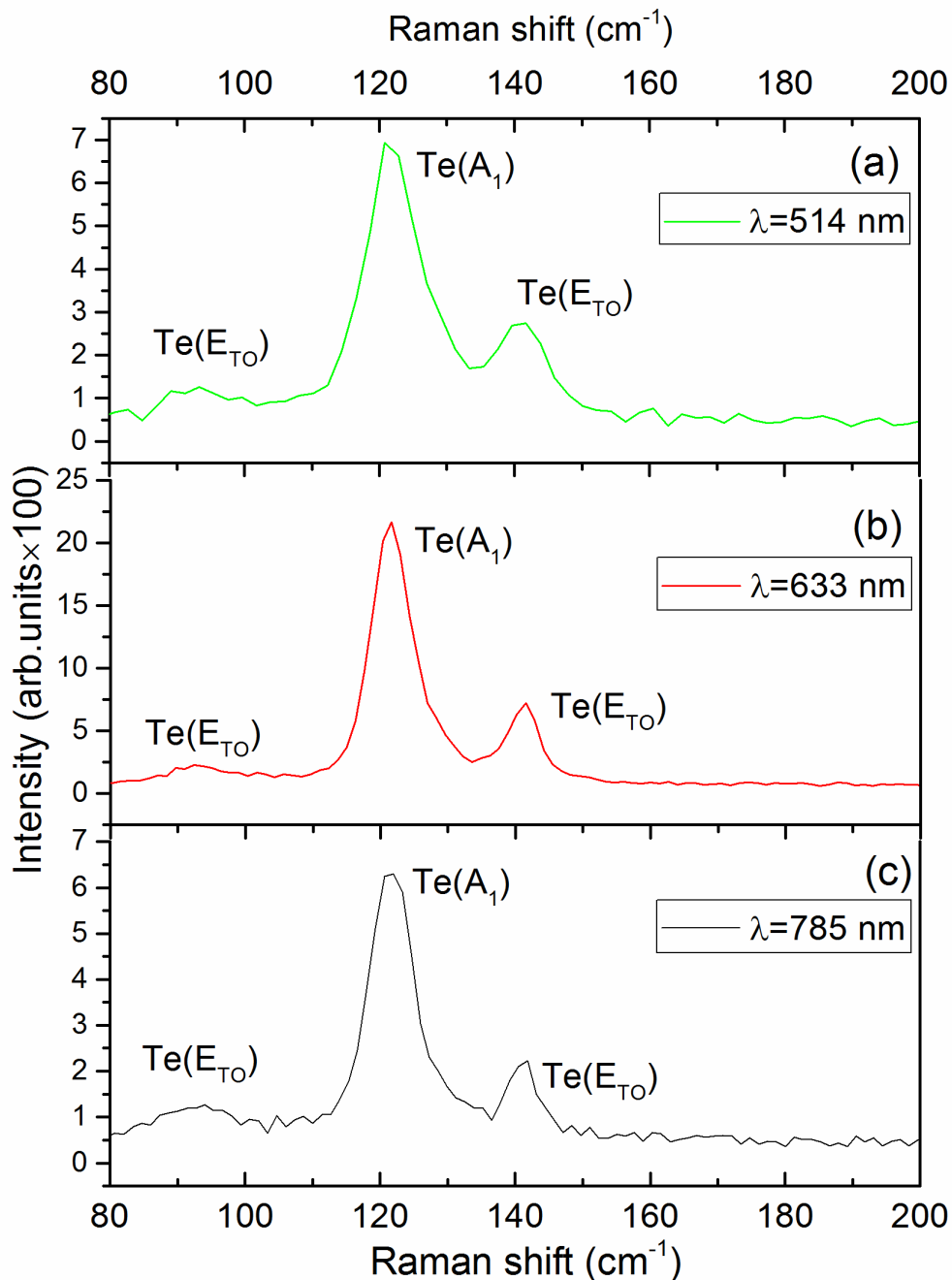


Рисунок 3.11 – Раманівські спектри кристалу телура отримані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 514, 633 і 785 нм

задовольняє резонансним умовам збудження з урахуванням спіно-орбітального-відщеплення $33 E_g + \Delta = 2,41$ еВ, 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 [93]. Крім того, отриманий спектр був досить шумний, що може вказувати на відсутність

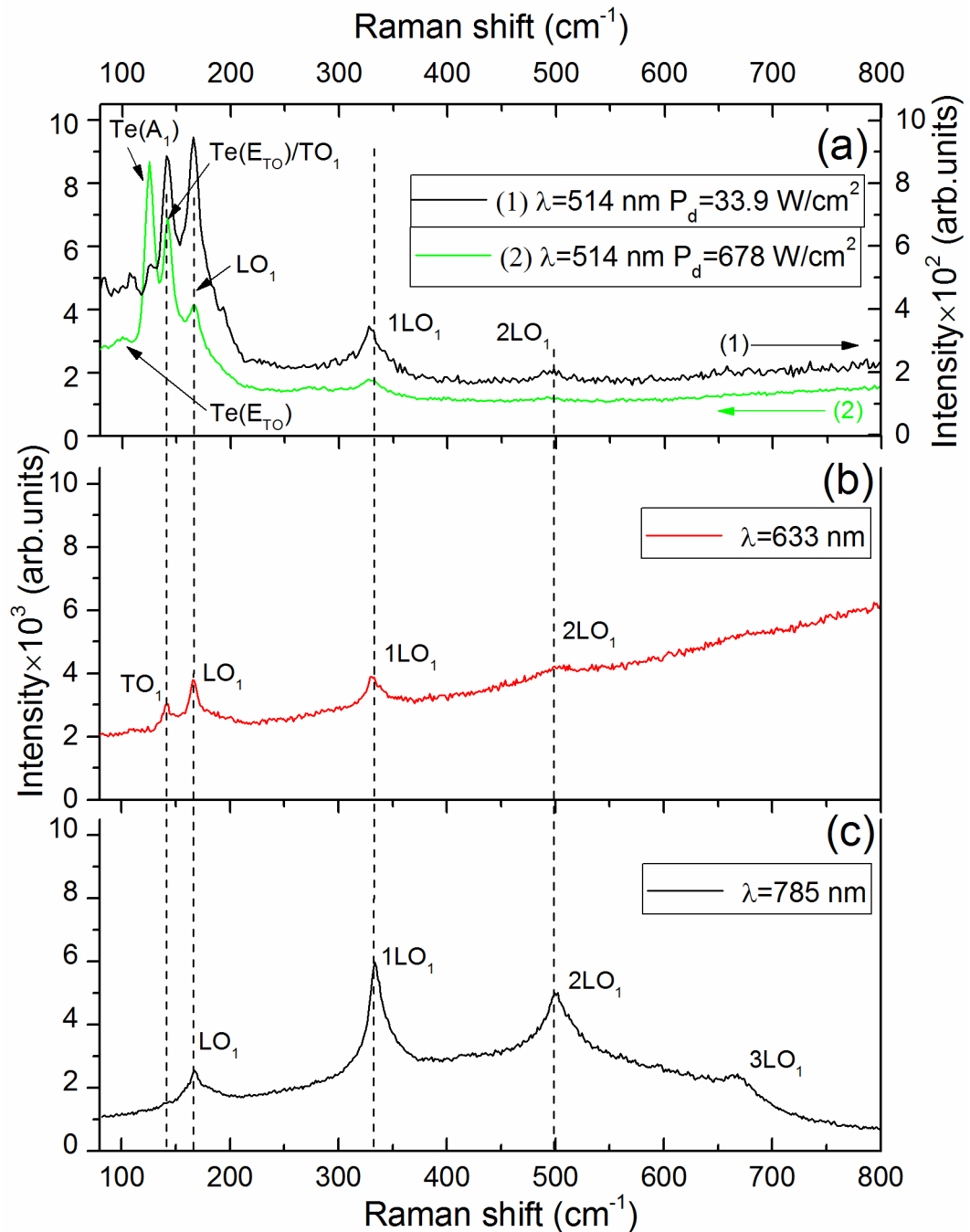


Рисунок 3.12 – Раманівські спектри плівки CdTe отримані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 514, 633 і 785 нм

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 телуром. Тут моду TO_1 пов'язану з CdTe не можливо було надійно ідентифікувати через надмірну близькість за частотою до E_{TO} лінії Te. Ми припускаємо, що виникнення сильних мод телуру обумовлено локальним нагріванням поверхні зразка, як це було показано в роботах [95, 98, 99]. Це припущення було підтверджено вимірюванням спектрів при збудженні світлом довжиною хвилі 633 нм. Як видно з рис. 3.12 b, 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 $3,44 \text{ Вт/см}^2$ і часі накопичення 20 с, що практично виключало локальний нагрів матеріалу.

Спектр з найкращим відношенням сигнал–шум наведений на рис. 3.12 c. Цей спектр був отриманий з використанням випромінювання збудження з довжиною хвилі 785 нм ($E = 1,579 \text{ eV}$). Як і у випадку вимірювань на довжині хвилі 633 нм, час накопичення сигналу складав 20 с, в той час як потужність лазера була меншою – $0,67 \text{ Вт/см}^2$. Використання енергії збудження близької до ширини 33 матеріалу дозволило отримати резонансний раманівський спектр. Зокрема, на ньому були зареєстровані фононні повторення $1LO_1$, $2LO_1$ і $3LO_1$ CdTe (рис. 3.12 c). Таким чином, вивчення спектрів чистого CdTe и плівок твердого розчину з $x = 0,10$, значення E_g якого при кімнатній температурі становить приблизно $1,57 \text{ eV}$ [101] потребує застосування випромінювання збудження з енергією $E = 1,579 \text{ eV}$ для резонансного посилення сигналу. У той же час, випромінювання з довжиною хвилі 633 нм ($E = 1,958 \text{ eV}$) більше підходить для вивчення більш широкозонних зразків CZT2, CZT3, CZT4 і ZnTe. Для цих вимірювань ми використовували малий час накопичення сигналу 20 с і низьку потужність випромінювання збудження $0,67 \text{ Вт/см}^2$ і $0,60 \text{ Вт/см}^2$ для червоного і ІК–світла, відповідно.

Результати вимірювань зразків CZT1–CZT4 з використанням згадані вище лазерного випромінювання представлені на рис. 3.13. Згідно робіт [89, 102-105] позиції мод ZnTe і CdTe в раманівських спектрах CZT зміщуються по відношенню до положення чистих сполук в залежності від концентрації Zn.

Зокрема, мода LO_1 CdTe зазнає зміщення у область більших частот порівняно з положенням цієї моди для чистого CdTe (167 cm^{-1}), в той час як моди TO_1

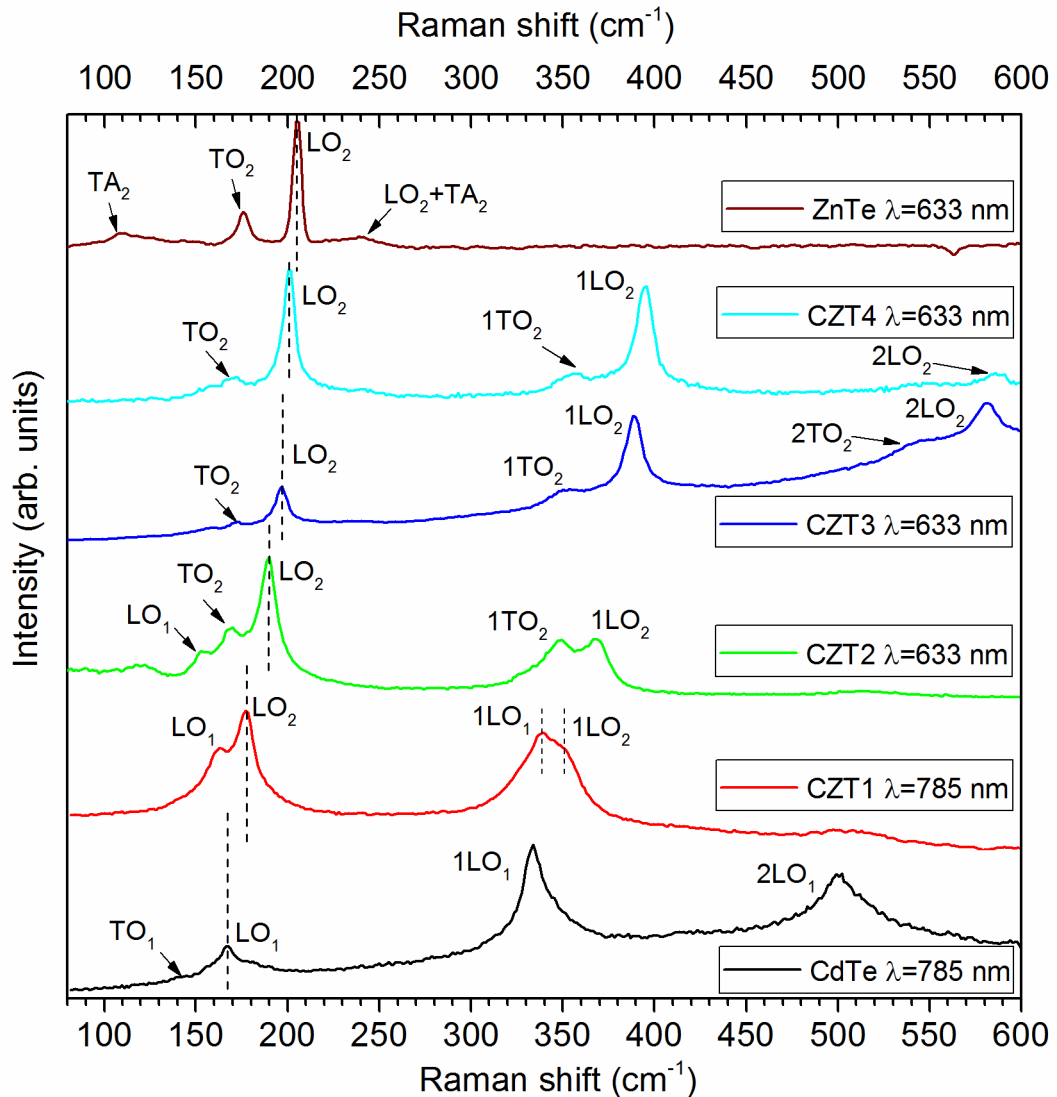


Рисунок 3.13 – Раманівські спектри плівок отримані при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 633 (785) нм

CdTe, LO_2 і TO_2 зазнають зміщення у область менших частот [103]. В цілому така тенденція спостерігалася у всьому дослідженні.

Як видно з рис. 3.13 спектр зразка CZT1 містить два піки при 162 і 178 cm^{-1} , які були ідентифіковані нами як моди LO_1 CdTe і LO_1 ZnTe відповідно, а також їх фононні повторення $1LO_1$ і $1LO_2$. Таким чином, раманівський спектр зразка CZT1 носить двох модну поведінку, аналогічну до тієї що описана у роботах [89, 91, 103]. Спектри зразків CZT2, CZT3 і CZT4 показують більше

зміщення моди LO_2 відносно положення 206 см^{-1} характерного для чистого $ZnTe$. Значення енергій піків, що відповідають моді LO_2 зразків наведені в таблиці 3.4. У спектрах раманівського розсіювання зразків $CZT2-CZT4$ багатих Zn з'являється пік низької інтенсивності, що належить моді TO_2 $ZnTe$, і положення цієї моди дещо зміщене у область меншої частоти. У той час як у спектрах раманівського випромінювання зразків $CZT1$ і $CZT2$ мода LO_1 зміщена відносно положення моди LO_1 $CdTe$ у більш енергетичну область. Слід зазначити, що інтенсивності моди $CdTe$ зменшуються зі збільшенням концентрації Zn . До того ж, мода LO_1 не спостерігається у спектрах зразків $CZT3$ і $CZT4$ багатих на Zn , і тільки спектр чистого телуриду кадмію містить слабкий TO_1 пік $CdTe$. Спектр зразка $ZnTe$ містить домінуючий пік моди LO_2 і набагато менш інтенсивні піки які належать модам TO_2 (177 см^{-1}), а також поперечній акустичній моді TA (109 см^{-1}) і її комбінації з LO_2 модою при 241 см^{-1} , тобто $TA + LO_2$ [106].

Для визначення концентрації цинку у зразках за даними раманівських спектрів нами була використані залежності положення моди LO_2 $ZnTe$ від складу матеріалу, які були представлені у роботах [89, 103, 104]. Було встановлено, що існує деяка невідповідність між положенням піку моди $ZnTe$ у плівці чистого $ZnTe$, отриманій в даній роботі, та в роботі [104]. Це може пояснюється тим, що на відміну від нашого дослідження, раманівські спектри в цій роботі вивчалися при низьких температурах. Проте відмічена невідповідність значно менша ніж та яка спостерігається при порівнянні наших результатів з роботою [104], тому для подальшого аналізу ми використовували залежність, що пов'язує положення піку моди LO_2 $ZnTe$ від вмісту цинку x , яка була представлена в роботі [103].

Значення x у досліджених зразках, отримані у відповідності до [107], наведені в таблиці 3.4. Як видно з таблиці, достатня відповідність між результатами, отриманими за допомогою раманівської спектроскопії та іншими методами спостерігається лише у випадку зразків $CZT1$ та $CZT2$.

Таблиця 3.4 – Деякі характеристики зразків, отримані методами XRD, ФЛ та раманівської спектроскопії

Зразок	Відношення CdTe до ZnTe у шихті (M_R)	Концентрація Zn (x)		XRD аналіз				E_g (4,5 K), eВ	Раманівське зміщення LO_2 , cm^{-1}
		XRD	EDS	Параметр ґратки, нм	FWHM (111), град	Розмір ОКР, нм	$\epsilon \times 10^{-3}$		
CdTe	–	0	–	0.6494	0.13	74.0	2.53	1.606	–
CZT1	8	0.10	0.13	0.6441	0.20	47.8	3.89	1.668	177.5
CZT2	4	0.32	0.40	0.6359	0.28	33.1	5.54	1.842	190.2
CZT3	3	0.44	0.49	0.6316	0.37	25.3	7.22	1.996	197.4
CZT4	2	0.67	0.64	0.6232	0.68	13.5	13.30	2.150	200.8
ZnTe	–	1	–	0.6110	0.10	99.2	1.78	2.395	205.6

З метою дослідження поверхневого розподілу домішки та можливості утворення включень вторинних фаз у плівках було проведено сканування поверхні зразків та їх поперечного перерізу методом мікро–Рамана. У якості величини, що досліджувалася, було обрано відношення (R_I) інтенсивності мод коливань CdTe (LO_1) та ZnTe (LO_2). Результати вимірювання розподілу параметра R_I за поверхнею зразків наведені на рис. 3.7.

Як видно з рис. 3.14 а, в, д, є розподіл параметра R_I за поверхнею зразків достатньо однорідний. Діапазон відхилень R_I від середніх значень відносно невеликий та складає максимум 0,3 для зразка CZT2. Великих включень вторинних фаз в плівках не виявлено.

Зовсім інша картина розподілу спостерігалась при дослідженні поперечних перерізів плівок (рис. 3.14 б, г, е, ж). По–перше, діапазон відхилень R_I від середніх значень тут значно збільшився. При цьому максимальні значення відхилень, що є близькими до 0,8, спостерігаються для зразків CZT2 та CZT4. Крім того, для всіх зразків є характерним утворення зон з різними значеннями R_I , що свідчить про нерівномірність розподілу концентрації Zn за товщиною плівки.

Таким чином, з допомогою сканування поверхні та поперечного перерізу зразків методом мікро–Рамана встановлено, що отримані плівки мають достатньо хорошу фазову однорідність за поверхнею, тоді як за товщиною можливе утворення градієнту концентрації цинку.

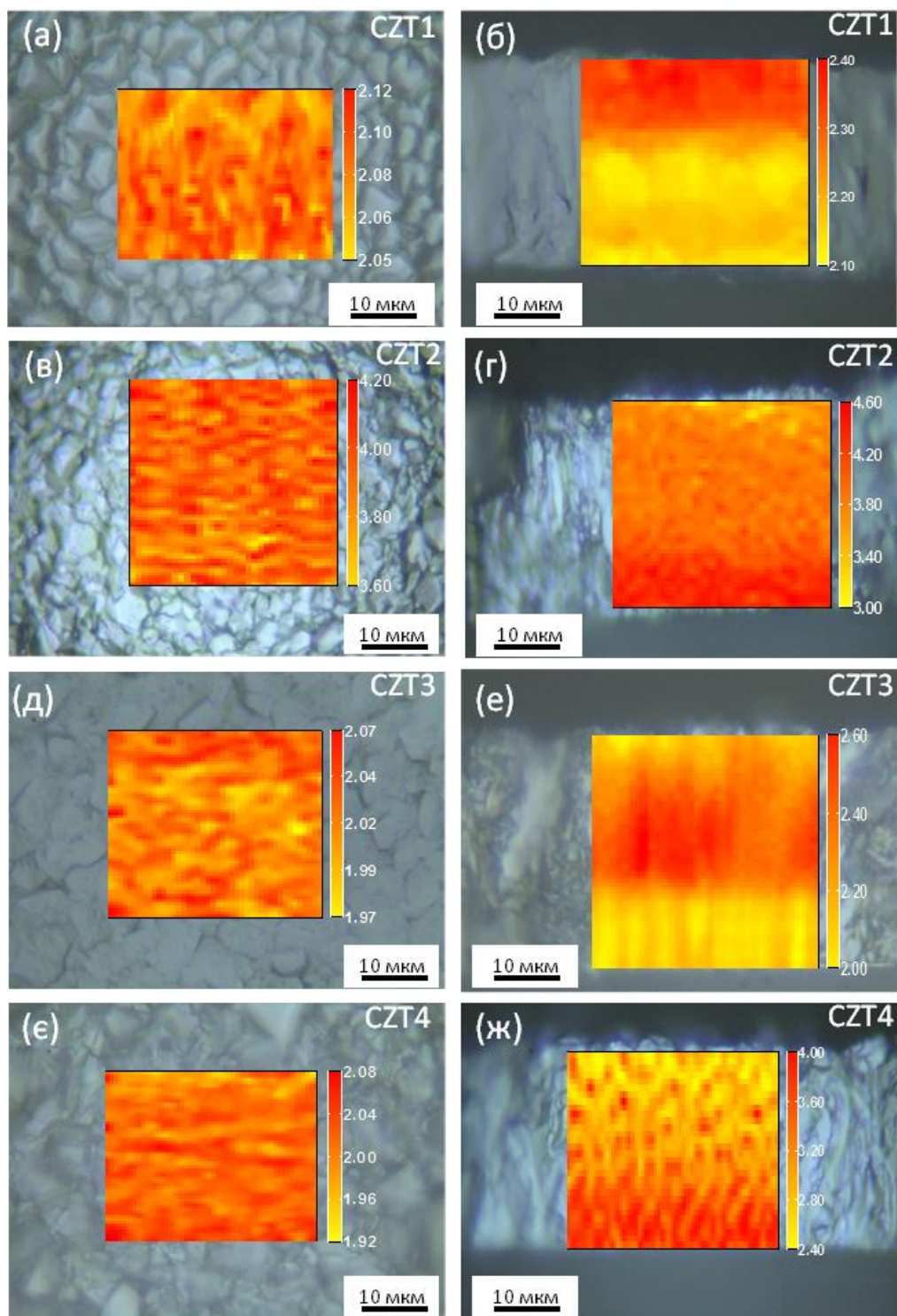


Рисунок 3.14 – Розподіл параметра R_1 по поверхні зразків: CZT1 (а), CZT2 (в), CZT3 (д), CZT4 (е). та їх поперечному перерізу: CZT1 (б), CZT2 (г), CZT3 (е), CZT4 (ж)

ВИСНОВКИ

1. В роботі проведено комплексне дослідження плівок твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, отриманих випаровуванням у КЗО на неорієнтованих підкладках. Досліджено вплив температури підкладки на розміри кристалів, фазовий склад, якість текстури, розміри ОКР плівок, період кристалічної ґратки, елементний склад, коефіцієнт пропускання, люмінесцентні характеристики, ширину забороненої зони матеріалу.

2. Дослідження плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ методами рентгенівської дифракції, ФЛ та раманівської спектроскопії показало, що метод КЗО дозволяє отримувати достатньо однорідні за концентрацією та структурно якісні плівки з концентрацією цинку до $x=0,3$. Показано, що зростання концентрації цинку призводить до монотонного погіршення кристалічної якості плівок. Зокрема, загальноприйнята для $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ параболічна форма залежності кристалічної якості від концентрації цинку, де x змінюється від 0 до 1 з максимумом біля $x=0,5$, не була підтверджена методами ФЛ та рентгенівської дифракції. Це пояснюється тим, що плівки з низькою концентрацією цинку були отримані в умовах більш рівноважних, ніж плівки з високою концентрацією, оскільки різниця між температурами випарника та підкладки ΔT , для CdTe ($\Delta T=493$ К) являється меншою, ніж для ZnTe ($\Delta T=573$ К). Таким чином, окрім залежності між деформацією кристалічної ґратки та концентрацією цинку, ми виявили вплив умов вирощування плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ на їх кристалічну якість.

3. Вивчені спектри низькотемпературної ФЛ товстих плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з різним вмістом цинку. Показано, що у спектрі плівки з $x=0,10$ присутня інтенсивна лінія з'язаного на акцепторі екситона $A^\circ X$ -лінії, що є характерним для монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ p -типу, а також лінії, обумовлені ДАР переходами за участю таких залишкових домішок як Na, Li, P і Ag. Інші дуже широкі смуги ФЛ відповідають так званим D і Y смугам, що викликаються точковими і протяжними дефектами (дислокаціями), а також мікронапруженнями в плівках. Асиметрія лінії $A^\circ X$ ($x=0,10$) у

короткохвильовій області спектру при підвищеній температурі, обумовлена присутністю ліній вільних екситонів. У спектрах плівок з більш високою концентрацією Zn в області екситонного випромінювання домінуючою є лінія локалізованих екситонів. Наявність інтенсивних екситонних піків для зразків S2 ($x=0,10$) і S3 ($x=0,32$) вказує на досить гарну оптичну якість цих плівок. Для плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ з $x=0,67$ спостерігається сильно неоднорідна структура спектра ФЛ. В цьому випадку спектр містить, як випромінювання характерне для майже чистого кристала CdTe так і інтенсивну D зону, яка обумовлена сильно неоднорідним розподілом Zn поблизу поверхні плівки. Встановлений зв'язок між розширенням екситонних ліній і присутністю мікронапружень в плівках. З використанням енергетичних станів екситонних ліній побудована концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

4. Встановлено, що застосування лазера високої потужності для збудження раманівського випромінювання може привести до утворення поверхні зразків збагаченої телуром а, отже, до неправильної інтерпретації результатів фазового аналізу плівок. Таким чином, можна зробити висновок що оптимальною для проведення раманівських досліджень, є резонансна умова, коли може бути досягнуте велике відношення сигналу до рівня шуму навіть при малій потужності збуджуючого лазерного випромінювання. Показано, що зміна положення мод CdTe та ZnTe на раманівських спектрах добре корелює з загальноприйнятою теорією оптичних фононів в твердих розчинах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

5. Сканування поверхні зразків з допомогою мікро-рамановської спектроскопії показало, що метод КЗО дозволяє отримувати високоякісні плівки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ без включень телуру.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. 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.
2. Reno J. L. Determination of the dependence of the band-gap energy on composition for Cd_{1-x}Zn_xTe / J. L. Reno, E. D. Jones // Physical Review B. – 1992. – V. 45, №3. – P. 1440–1442.
3. Olego D. J. Optoelectronic properties of Cd_{1-x}Zn_xTe films grown by molecular beam epitaxy on GaAs substrates / D. J. Olego, J. P. Faurie, S. Sivananthan, P. M. Raccach // Applied Physics Letters. – 1985. – V. 47, №11. – P. 1172.
4. Furdyna J. K. Diluted magnetic semiconductors / J. K. Furdyna // Journal of Applied Physics. – 1988. – V. 64, №4. – P. R29.
5. 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. – P. 2082–2090.
6. 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.
7. Molva E. Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. General trends / E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar [et al.] // Physical Review B. – 1984. – V. 30, №6. – P. 3344–3354.
8. Gnatenko Y. P. Low-temperature photoluminescence of II–VI films obtained by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, S. Opanasyuk [et al.] // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132, №11. – P. 2885–2888.
9. Triboulet R. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications / R. Triboulet, P.

- Siffert. – Amsterdam : Elsevier, 2010. – 420 p.
10. 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.
 11. Kulkarni G. A. Micro-raman imaging of te precipitates in CdZnTe ($\text{Zn} \sim 4\%$) crystals / G. A. Kulkarni, V. G. Sathe, K. S. R. K. Rao [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V.105, №6.
 12. 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.] // *Nuclear Science, IEEE Transactions on*. – 2013. – V.60, №4. – P. 2859–2863.
 13. Aydinli A. Polycrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente, A. Mason // *Solid State Communications*. – 1991. – V.80, №7. – P. 465–468.
 14. 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.
 15. 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.
 16. Prabakar K. Microstructure, raman and optical studies on $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ 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.
 17. Chandra S. Ellipsometric studies on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films under the influence of HeNe laser and small alternating magnetic fields / S. Chandra, L. K. Malhotra, A. C. Rastogi // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – V.78, №9. – P. 5645.

18. 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.
19. Sakr G. B. Effect of illumination and frequency on the capacitance spectroscopy and the relaxation process of p-ZnTe/n-CdMnTe/GaAs magnetic diode for photocapacitance applications / G. B. Sakr, I. S. Yahia // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V.503, №1. – P. 213–219.
20. 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.
21. 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.
22. Xu H. The dependence of Zn content on thermal treatments for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films deposited by close-spaced sublimation / H. Xu, R. Xu, J. Huang [et al.] // Applied Surface Science. – 2014. – V.305. – P. 477–480.
23. 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.
24. 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.
25. Tobeñas S. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 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.
26. Melo O. de Graded composition $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ films grown by isothermal close space sublimation technique / O. de Melo, a. Domínguez, K. Gutiérrez Z-B

- [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2015. – V.138. – P. 17–21.
27. Tirado–Mejía L. Influence of disorder effects on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ optical properties / L. Tirado–Mejía, J. I. Marín–Hurtado, H. Ariza–Calderón // *physica status solidi (b)*. – 2000. – V.220, №1. – P. 255–260.
 28. Gregus J. Photoluminescence in CdMnTe strained thin films / J. Gregus, J. Nakahara, K. Takamura [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1995. – V.56, №3–4. – P. 407–410.
 29. Owens A. Compound semiconductor radiation detectors / Owens A., Peacock A. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2004. – V. 531, №. 1. – P. 18–37.
 30. Del Sordo S. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications / S. Del Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini // *Sensors*. – 2009. – V.9. – P. 3491–3526.
 31. Szeles C. Advances in the Crystal Growth of Semi–insulating CdZnTe for Radiation Detector Applications / C. Szeles, S.E. Cameron, J.O. Ndap, W. Chalmers // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2002. – V.49, №5. – P. 2535–2540.
 32. Fiederle M. State of the art of $(\text{Cd,Zn})\text{Te}$ as gamma detector / M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla, K.W. Benz // *Journal of Crystal Growth*. – 1999. – V.197, №3. – P. 635–640.
 33. Sellin P.J. Thick film compound semiconductors for X–ray imaging applications / P.J. Sellin // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2006. – V. 563. – P. 1–8.
 34. 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. – P. 105–113.
 35. 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.
36. 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.
 37. 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 // J. Mater. Sci. Mater. Electron. – 2004. – V.15. – P. 1–8.
 38. Burger A. Crystal growth, fabrication and evaluation of cadmium manganese telluride gamma ray detectors / A. Burger [et al.] // J. Cryst. Growth. – 1999. – V.198. – P. 872–876.
 39. Rafiei R. Investigation of the charge collection efficiency of CdMnTe radiation detectors / R. Rafiei [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2012. – V.59. – P. 634–641.
 40. Kurbatov D. I. Structural characteristics of $Zn_{1-x}Mn_xTe$ polycrystalline films /D.I. Kurbatov, O.V. Klymov, A.S. Opanasyuk [et al.] //SPIE Optical Engineering Applications. – International Society for Optics and Photonics, 2012. – P. 85071J–85071J–6.
 41. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. – Москва: Мир, 1969. – 620 с.
 42. Tesma J.R. Handbook of modern ion beam materials analysis / J.R. Tesma, M.Nastasi, J.C. Barbow [et al.]. – Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. – 700 p.
 43. Storizhko V.E. The Sumy scanning nuclear microprobe: design features and first tests/ V.E. Storizhko, A.G. Ponomarev, V.A. Rebrov [at al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2007. –V.260. –P.49–54.
 44. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA. 1988. P.432.
 45. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение

- рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва:Наука, 1976. – 326 с.
46. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н.Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
 47. Палатник Л.С. Структура и физические свойства твердого тела. Лабораторный практикум / Л.С. Палатник. –Київ: Вища школа, 1983. –264 с.
 48. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий / А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46, №10. – С. 903–906.
 49. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – Р. 129 – 155.
 50. Георгобиани А.Н. Физика соединений A_2B_6 / А.Н. Георгобиани. – М. : Наука, 1986. – 320 с.
 51. Venkatachalam S. Characterization of vacuum–evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandram, P. Suresh Kumar [et al] // Mater. Charact. – 2007. – V. 58. – P. 794 – 799.
 52. Avdonin A. Properties of ZnMnTe alloy doped with oxygen and chromium / Avdonin A. – Warsaw, 2010. – 96 p.
 53. Kossut J. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors/ Kossut J., Gaj J.A. – Warsaw, Springer Series in materials science, 2010. – 469 p.
 54. 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. — Том 312, №10. — С. 1726–1730.
 55. Kurbatov D. Morfological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS) / D. Kurbatov, V. Kosyak,

- M. Kolesnyk[et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. — 2008. — Том 103, №1. — С. 32–40.
56. Калинин И. П. Эпитаксиальные пленки соединений a_2b_6 / И. П. Калинин. — Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978.
57. Znamenshchykov Y. V. 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. — Том 23, №1. — С. 1–8.
58. 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. — Том 3. — С. 274–301.
59. Ivashchenko M. M. Morphological, structural, compositional properties and ir-spectroscopy of cdse films deposited by close-spaced vacuum sublimation / M. M. Ivashchenko, A. S. Opanasyuk, V. I. Perekrestov[et al.] // *Vacuum*. — 2015. — Том 119. — С. 81–87.
60. Берченко Н. Н. Берченко н.н. справочные таблицы / Н. Н. Берченко, В. Е. Кревс, В. Г. Середин. — Москва : Воениздат, 1982.
61. Ramalingam M. R. Cadmium zinc telluride solar cells by close spaced sublimation / M. R. Ramalingam // *Structure*. — 2004.
62. Jcpds, international centre for diffraction data, usa, card number 15-0770.
63. Jcpds, international centre for diffraction data, usa, card number 15-0746.
64. Gnatenko Y. P. Study of the correlation between structural and photoluminescence properties of cdse thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, A. S. Opanasyuk, M. M. Ivashchenko [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2014. — Том 26. — С. 663–668.
65. 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. — Том 15, №7. — С. 1612–1616.

66. Gnatenko Y. P. Photoluminescence and multiphonon resonant raman scattering in Ni- and Co-doped $Zn_{1-x}Mn_xTe$ crystals / Y. P. Gnatenko, O. A. Shigil'chev, E. Rutkovskii[et al.] // *Physics of the Solid State*. — 1998. — Tom 40, №4. — C. 564–568.
67. 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[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Tom 108, №10. — C. 103711.
68. 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. — Tom 160. — C. 258–261.
69. 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. — Tom 41, №17. — C. 12096–12105.
70. 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. — Tom 55, №4. — C. 345–349.
71. Baranovski S. B. Smearing of band edges in solid solutions / S. B. Baranovski, A. L. Efros // *Fiz. Techn. Semic*. — 1978. — Tom 12. — C. 2233.
72. Cohen E. Fluorescence line narrowing, localized exciton states, and spectral diffusion in the mixed semiconductor CdS_xSe_{1-x} / E. Cohen, M. D. Sturge // *Physical Review B*. — 1982. — Tom 25, №6. — C. 3828–3840.
73. Kanehisa M. A. Effect of disorder on exciton binding in semiconductor alloys / M. A. Kanehisa, R. J. Elliott // *Physical Review B*. — 1987. — Tom 35, №5. — C. 2228–2236.
74. 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. — Tom 237–239, №1–4 III. — C. 2082–2090.

75. 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. — Tom 6, №1. — C. 582.
76. 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. — Tom 197, №3. — C. 635–640.
77. Figueroa J. M. Influence of cd vacancies on the photoluminescence of CdTe / J. M. Figueroa, F. Sanchez-Sinencio, J. G. Mendoza-Alvarez[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1986. — Tom 60, №1. — C. 452.
78. 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. — Tom 146. — C. 174–177.
79. Triboulet R. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications / R. Triboulet, P. Siffert. — Amsterdam : Elsevier, 2010.
80. Takahashi J. Growth of $Cd_{1-x}Zn_xTe(x=0,04)$ films by hot-wall method and its evaluation / J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi, T. Shoji // *Journal of Crystal Growth*. — 2004. — Tom 269, №2–4. — C. 419–424.
81. Molva E. Acceptor states in CdTe and comparison with ZnTe. general trends / E. Molva, J. L. Pautrat, K. Saminadayar[et al.] // *Physical Review B*. — 1984. — Tom 30, №6. — C. 3344–3354.
82. Francou J. M. Shallow donors in CdTe / J. M. Francou, K. Saminadayar, J. L. Pautrat // *Physical Review B*. — 1990. — Tom 41, №17. — C. 12035–12046.
83. Castaldini A. Deep energy levels in CdTe and CdZnTe / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1998. — Tom 83, №4. — C. 2121.
84. Seto S. Defect-induced emission band in CdTe / S. Seto, A. Tanaka,

- F. Takeda, K. Matsuura // *Journal of Crystal Growth*. — 1994. — Tom 138, №1–4. — C. 346–351.
85. Hildebrandt S. Localization of γ luminescence at glide dislocations in cadmium telluride / S. Hildebrandt, H. Uniewski, J. Schreiber, H. S. Leipner // *Journal de Physique III*. — 1997. — Tom 7, №7. — C. 1505–1514.
86. Babentsov V. Characterization of compensation and trapping in CdTe and CdZnTe: recent advances / V. Babentsov, J. Franc, P. Höschl[et al.] // *Crystal Research and Technology*. — 2009. — Tom 44, №10. — C. 1054–1058.
87. Aguilar Hernandez J. Analysis of the 1.55 eV PL band of CdTe polycrystalline films / J. Aguilar Hernandez, M. Cardenas Garcia, G. Contreras Puente[et al.] // *Materials Science and Engineering B*. — 2003. — Tom 102, №1–3. — C. 203–206.
88. 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. — Tom 132, №11. — C. 2885–2888.
89. 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. Raccah, J. P. Faurie // *Physical Review*. — 1986. — Tom 33, №6. — C. 8–11.
90. Scott J. F. Resonant Raman effect in semiconductors / J. F. Scott, R. C. C. Leite, T. C. Damen // *Physical Review*. — 1969. — Tom 188, №3. — C. 1285–1290.
91. Aydinli A. Polycrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente, A. Mason // *Solid State Communications*. — 1991. — Tom 80, №7. — C. 465–468.
92. 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. — Tom 4. — C. 1–4.
93. 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. — Tom 39, №17. — C. 12997–13000.
94. Adachi S. Properties of group-IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi. — John Wiley & Sons, 2005. — ISBN 0470090332.
 95. 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. — Tom 7449, №1. — C. 74490Q–11.
 96. 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. — Tom 45, №7. — C. 789.
 97. Levy M. Characterization of CdTe substrates and mocvd $Cd_{1-x}Zn_xTe$ epilayers / M. Levy, N. Amir, E. Khanin[et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1999. — Tom 197, №3. — C. 626–629.
 98. 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. — Tom 37, №9. — C. 1438–1443.
 99. 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. — Tom 38, №8. — C. 1522–1527.
 100. Perkowitz S. Optical phonons in $Cd_{1-x}Zn_xTe$ / S. Perkowitz, L. S. Kim, Z. C. Feng, P. Becla // *Physical Review B*. — 1990. — Tom 42, №2. — C. 1455–1457.
 101. Olego D. J. Optoelectronic properties of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ films grown by molecular beam epitaxy on gaas substrates / D. J. Olego, J. P. Faurie, S. Sivananthan, P. M. Raccah // *Applied Physics Letters*. — 1985. — Tom 47, №11. — C. 1172–1174.
 102. R. Triboulet P. S. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and

- nanostructures, crystal growth, surfaces and applications: crystal growth, surfaces and applications / P. S. R. Triboulet, R. Triboulet, P. Siffert. — Amsterdam : Elsevier, 2010. — ISBN 9780080464091.
103. Perkowitz S. Optical phonons in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / S. Perkowitz, L. S. Kim, Z. C. Feng // *Physical Review B*. — 1990. — Tom 42, №2. — C. 20–22.
 104. Talwar D. N. Impurity-induced phonon disordering in CdZnTe ternary alloys / D. N. Talwar, Z. C. Feng, P. Becla // *Physical Review B*. — 1993. — Tom 48, №23. — C. 17064–17071.
 105. Aydinli A. Polycrystalline $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films on glass by pulsed laser deposition / A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente // *Solid State Communications*. — 1991. — Tom 80, №7. — C. 5–8.
 106. Irwin J. C. Raman scattering in ZnTe / J. C. Irwin, J. Lacombe // *Journal of Applied Physics*. — 1970. — Tom 41, №4. — C. 1444–1450.
 107. Kosyak V. Composition dependence of structural and optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thick films obtained by the close-spaced sublimation / V. Kosyak, Y. Znamenshchykov, A. Čerškus[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Tom 682. — C. 543–551.