



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **150961** (13) **U**
(51) МПК

H01L 31/18 (2006.01)

C23C 14/22 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2021 05942</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.10.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 19.05.2022</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 18.05.2022, Бюл.№ 20</p>	<p>(72) Винахідник(и): Шамардін Артем Володимирович (UA), Курбатов Денис Ігорович (UA), Знаменщиков Ярослав Володимирович (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, буд. 2, м. Суми, 40007 (UA)</p> <p>(74) Представник: ГУДКОВ СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ</p>
---	---

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТОВСТИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК $Cd(1-x)Zn(x)Te(1-y)Se(y)$ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ZN

(57) Реферат:

Об'єктом корисної моделі є спосіб отримання товстих полікристалічних плівок $Cd(1-x)Zn(x)Te(1-y)Se(y)$ з підвищеним вмістом Zn шляхом сублімації порошоків вихідних матеріалів за допомогою термічного вакуумного напылення у квазізамкнутому об'ємі на скляні підкладки зі струмопровідним шаром.

UA 150961 U

Корисна модель належить до технології виготовлення напівпровідникових матеріалів і може бути застосована у приладобудуванні та оптоелектроніці.

Монокристали на основі сполуки $Cd_{(1-x)}Zn_xTe_{(1-y)}Se_y$ (CZTSe) широко використовуються для детекторів іонізуючого випромінювання, в оптоелектроніці для створення бар'єрних структур та р-п переходів, для виготовлення сонячних перетворювачів, а також у спектрометрах [1–3]. Це можливо завдяки таким характеристикам як високий питомий опір, високий атомний номер, висока енергія зв'язку та регульована ширина забороненої зони в діапазоні 1,50-2,26 еВ залежно від концентрації Zn у сполуці. Однак, останні дослідження показують, що отримати високоякісні монокристали з $x > 0,10$ і рівномірним розподілом хімічних елементів є складним завданням. Це призводить до утворення у сполуці CZTSe таких структурних дефектів як неоднорідність розподілу компонентів в об'ємі матеріалу, наявність високої концентрації дислокаційних стінок у матриці сполуки, осади Te, механічні тріщини, двійники тощо [2–4], що, як результат, призводить до погіршення властивостей детекторів на їх основі.

Незважаючи на те, що полікристалічні матеріали містять більше структурних дефектів, ніж монокристали, полікристалічні товсті плівки CZTSe також використовуються як матеріал для детекторів іонізуючого випромінювання, у сонячних перетворювачах тощо [6–9]. Це пояснюється здатністю виробляти недорогі плоско панельні прилади великої площі [8,10] на основі товстих плівок без точкових включень телуру з концентрацією цинку $x > 0,10$ та його рівномірним розподілом по об'єму [11].

Відомий спосіб отримання полікристалічних плівок CdZnTe, який полягає в тому, що як вихідний матеріал для сублімації використовується подрібнений порошок полікристалу CdZnTe з 10 масовими відсотками Zn, при цьому при подальшому зростанні плівки температура випарника та підкладки складає 600 °C і 500, відповідно [12].

Недоліком цього способу є недостатня керованість процесу, що не дозволяє отримати напівпровідниковий матеріал з наперед заданими властивостями.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є спосіб отримання кадмій (Cd)_{1-x} цинк (Zn)_x телурової (Te) плівки зі змінною шириною забороненої зони, який полягає у тому, що для отримання вихідного матеріалу невелику кількість Cd змішують з Zn при використанні полікристалічного або монокристалічного диска $Cd_{1-x}Zn_xTe$, при цьому для зростання плівки на скляних підкладках зі струмопровідним шаром SnO₂:F температура випарника змінюється у діапазоні 550-650 °C, а температура підкладки у діапазоні 300-500 °C [13].

Цей спосіб має недостатню керованість процесу, в результаті якого отримують неоднорідні за хімічним складом напівпровідникові матеріали.

Задачею корисної моделі є створення способу отримання товстих полікристалічних плівок CZTSe з підвищеним вмістом Zn методом термічного випарування у квазізамкнутому об'ємі, в якому можна отримувати більш структурно досконалі і композиційно однорідні за хімічним складом матеріали з наперед заданими властивостями.

Поставлена задача вирішується тим, що у спосіб отримання товстих полікристалічних плівок $Cd_{(1-x)}Zn_xTe_{(1-y)}Se_y$ з підвищеним вмістом Zn, який складається з сублімації порошків вихідних матеріалів шляхом термічного вакуумного напилення у квазізамкнутому об'ємі на скляні підкладки зі струмопровідним шаром, згідно з корисною моделлю, використовують порошки напівпровідникових сполук CdTe, ZnTe, ZnSe, або CdSe, при цьому співвідношення мас порошку телуриду кадмію та порошків зі вмістом цинку змінюють у діапазонах (30-90 мг ÷ 10-70 мг), відповідно, струмопровідний шар на підкладці сформований зі сполуки (In₂O₃):(SnO₂), а умови зростання плівок є однаковими: температура підкладки складає 400 °C, а температура випарника 700 °C.

Таким чином, спосіб отримання товстих полікристалічних плівок $Cd_{(1-x)}Zn_xTe_{(1-y)}Se_y$ з підвищеним вмістом Zn (≥ 20 ат. %) методом вакуумного термічного випарування у квазізамкнутому об'ємі, що заявляється, у сукупності з усіма істотними ознаками, включаючи відмінні, забезпечує високу однорідність та якість кристалів отриманих плівок, які мають підвищений вміст цинку, його рівномірний розподіл по об'єму, а також відсутність включень вторинних фаз на поверхні.

Спосіб пояснюється фігурами, де:

на фіг. 1 показано електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CZT з різною концентрацією вмісту цинку 21 ат. % (CZT1);

на фіг. 2 показано електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CZT з різною концентрацією вмісту цинку) 23 ат. % (CZT2);

на фіг. 3 показано електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CZT з різною концентрацією вмісту цинку) 34 ат. % (CZT3);

на фіг. 4 показано електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок CZT з різною концентрацією вмісту цинку) 40 ат. % (CZT4);

на фіг. 5 показано раманівські спектри від зразків CZT(1-4);

Приклад конкретного виконання способу.

5 Готують шихту напівпровідникових сполук CdTe та ZnTe у співвідношеннях мас, які знаходяться у діапазонах 30-90 мг для телуриду кадмію, та 10-70 мг для цинк телуру, відповідно. Далі для отримання сполуки CdZnTe отриману шихту кладуть на випарник, який по периметру повністю закритий округлою стінкою, що створює квазізамкнутий об'єм. Зверху на цю конструкцію кладуть підкладку зі струмопровідним покриттям (In₂O₃):(SnO₂). Для початку процесу росту плівок у системі відкачують вакуум з показником тиску залишкових газів не вище 10 5×10^{-3} Па. Далі при досягненні підкладкою температури 400 °С, а випарника 700 °С, починається процес росту плівки з підвищеним вмістом цинку. Для сполук CZTSe відбувається аналогічний процес, де в початкову шихту для сублімації, окрім сполук CdTe та ZnTe, додають порошок селену, або напівпровідникові сполуки на основі з'єднань селену і основних компонентів CZT.

Джерела інформації:

- [1] S. del Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A.M. Mancini, A. Zappettini, P. Ubertini, Progress in the development of CdTe and CdZnTe semiconductor radiation detectors for astrophysical and medical applications, Sensors 9 (2009) 3491–3526. doi:10.3390/s90503491.
- 20 [2] A. Owens, Compound Semiconductor Radiation Detectors, CRC Press, Boca Raton, 2012.
- [3] M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla, K.W. Benz, State of the art of (Cd, Zn)Te as gamma detector, J. Cryst. Growth. 197 (1999) 635–640. doi:10.1016/S0022-0248(98)00761-1.
- [4] C. Szeles, M.C. Driver, Growth and properties of semi-insulating CdZnTe for radiation detector applications, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 3446 (1998) 2–9. doi:10.1117/12.312878.
- 25 [5] G. Li, W. Jie, Z. Gu, H. Hua, Growth of Cd_{1-x}Zn_xTe crystals with different x values and their qualities comparison, J. Cryst. Growth. 263 (2004) 332–337. doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.11.069.
- [6] P.J. Sellin, Thick film compound semiconductors for X-ray imaging applications, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 563 (2006) 1–8. doi:10.1016/j.nima.2006.01.110.
- 30 [7] J. Takahashi, K. Mochizuki, K. Hitomi, T. Shoji, Growth of Cd_{1-x}Zn_xTe(x~0.04) films by hot-wall method and its evaluation, J. Cryst. Growth. 269 (2004) 419–424. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.05.054.
- [8] S. Tokuda, H. Kishihara, S. Adachi, T. Sato, Preparation and characterization of polycrystalline CdZnTe films for large-area, high-sensitivity X-ray detectors, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 15 (2004) 1–8. doi:10.1023/A:1026297416093.
- 35 [9] J. Tao, H. Xu, Y. Zhang, H. Ji, R. Xu, J. Huang, et al., Interface chemistry of CdZnTe films studied by a peel-off approach, Appl. Surf. Sci. (2016) 1–5. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.245.
- [10] S. Yuk, S.W. Park, Y. Yi, Polycrystalline CdZnTe thick films for low energy X-ray: System evaluation, Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. - Proc. (2006) 1990–1993. doi:10.1109/IEMBS.2006.2606666.
- 40 [11] S. Kang, B. Jung, S. Noh, C. Cho, I. Yoon, J. Park, Feasibility study of direct-conversion x-ray detection using cadmium zinc telluride films, J. Instrum. 7 (2012) C01010. doi:10.1088/1748-0221/7/01/C01010.
- [12] Патент CN 108258081B Int. Cl. H01L31/1832, публ. 06.07.2018
- [13] Патент CN 102544230A Int. Cl. Y02P70/50, публ. 04.07.2012

45

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання товстих полікристалічних плівок Cd_(1-x)Zn_(x)Te_(1-y)Se_(y) з підвищеним вмістом Zn, який включає сублімацію порошоків вихідних матеріалів шляхом термічного вакуумного наплення у квазізамкнутому об'ємі на скляні підкладки зі струмопровідним шаром, який **відрізняється** тим, що використовують порошки напівпровідникових сполук CdTe, ZnTe, ZnSe або CdSe, при цьому співвідношення мас порошку телуриду кадмію та порошоків зі вмістом цинку змінюють у діапазонах 30-90 мг:10-70 мг, відповідно, струмопровідний шар на підкладці сформований зі сполуки (In₂O₃):(SnO₂), а умови росту плівок є однаковими: температура підкладки складає 400 °С, а температура випарника - 700 °С.

50

55

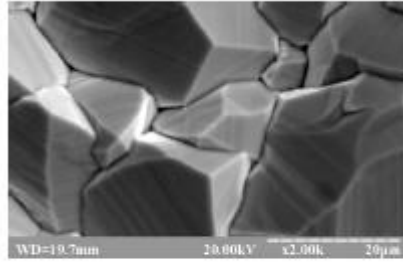


Fig. 1

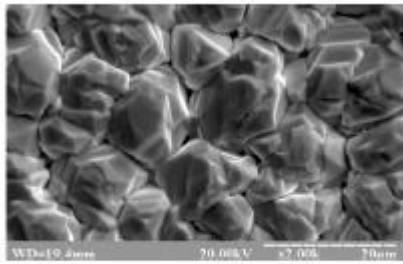


Fig. 2

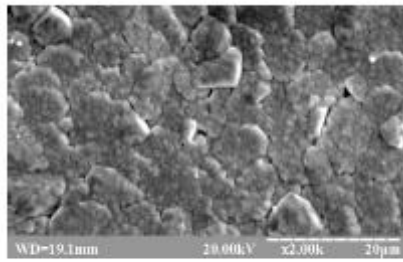


Fig. 3

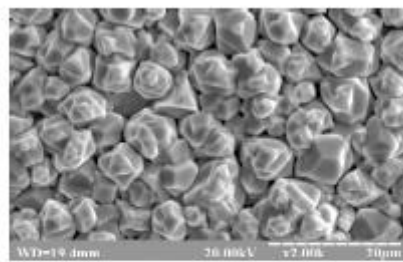
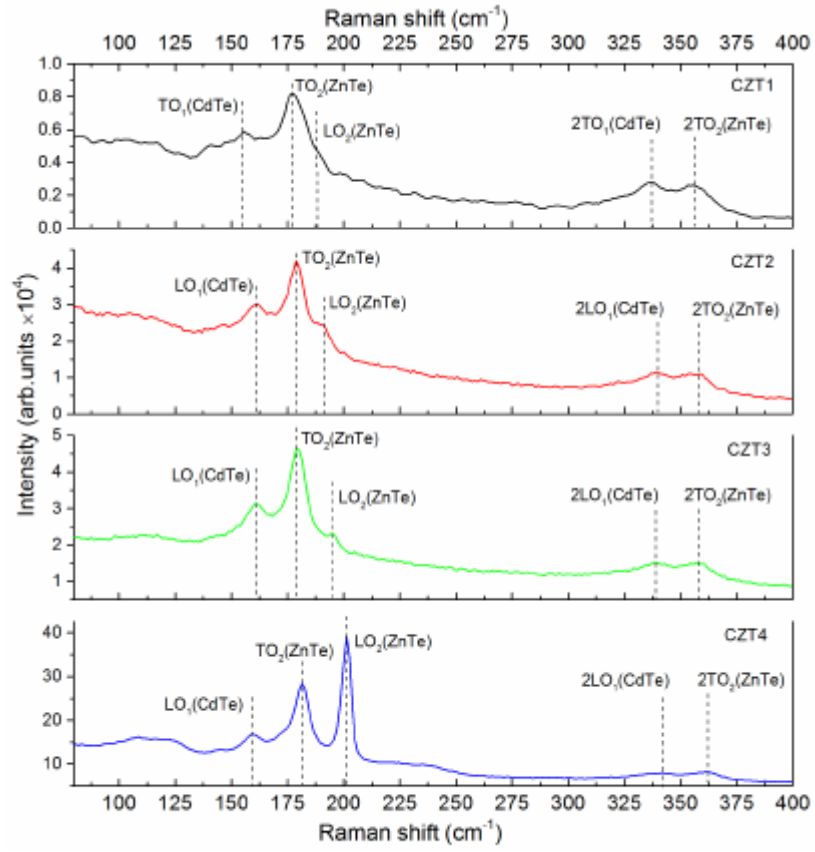


Fig. 4



Фіг. 5