

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра
**СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК СЕЛЕНІДУ
КАДМІЮ ЯК ПОГЛИНАЛЬНИХ ШАРІВ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ
ПЕРЕТВОРІЮВАЧІВ**

Студентка гр. ЕІ-71к

О.С. Кузнєцова

Науковий керівник,
к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М. Іващенко

Конотоп 2021

РЕФЕРАТ

Селенід кадмію (CdSe) має перспективу широкого використання в таких галузях науки і техніки, як: газова сенсорика, матеріал для оптичних покриттів, фотокаталіз, тощо.

Значення такої важливої фізико-технічної характеристики нанесення матеріалу, як період кристалычно̄ ґратки, в залежності від фізико-технологічних умов отримання, може змінювати своє значення у доволі широких, що в свою чергу, надає інформацію про широкий спектр застосування даного матеріалу.

Метою даного дослідження було встановлення фізичних закономірностей вплив фізико-технологічних умов отримання тонких плівок селеніду кадмію, таких як, наприклад, температура випарника, на структурні, та субструктурні характеристики.

Об'єктом дослідження були фізичні процеси, які відбуваються у плівках селеніду кадмію при різних фізико-технологічних умовах отримання.

Предметом дослідження є структурні та субструктурні властивості плівок селеніду кадмію.

Робота викладена на 29 сторінках, у тому числі включає 6 рисунків, 4 таблиці, список цитованої літератури із 14 джерел.

CdSe, СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА, КРИСТАЛ, ПЕРІОД.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CDSE	5
1.1. Основні фізичні властивості та їх застосування.....	5
1.2. Структурні властивості плівок CdSe.....	7
1.3. Приладові структури на основі сполуки CdSe.....	11
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	12
2.1. Обладнання та методика одержання плівок CdSe.....	12
2.2. Методики вивчення структурних особливостей плівок.....	14
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ УМОВ ОТРИМАННЯ НА СТРУКТУРУ ПЛІВОК	19
3.1 Морфологія поверхні зразків.....	19
3.2 Структура та субструктура конденсатів.....	20
ВИСНОВКИ	27
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	28

ВСТУП

Швидкий розвиток мікроелектроніки нерозривно пов'язаний із розробкою, освоєнням і використанням нових напівпровідникових матеріалів. У зв'язку із цим останніми роками значно зріс інтерес науковців до вивчення плівок сполуки групи A_2B_6 – CdSe. Це пов'язано з тим, що даний матеріал може бути використаний в широкому спектрі приладів мікро-, акусто- та оптоелектроніки [1-6, 13]. Наприклад, селенід кадмію ($E_g = 1,70$ eV) має перспективу застосування як поглинальний шар першого елемента тандемних фотоперетворювачів сонячної енергії, хімічних комірок, фото- та газових детекторів, електролюмінесцентних приладів та ін [7-8, 13]. Особливу увагу останнім часом шари CdSe також привертають як одна зі складових гетеропереходу (ГП) $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdSe}$, межа поділу якого близька до ідеальної. Такі ГП, зокрема, можуть бути використані в інтегральних детекторах іонізуючого випромінювання [13].

Важливим фактором, що визначає ефективність роботи фотоактивних приладів мікроелектроніки (СЕ, фотодетекторів, детекторів жорсткого випромінювання тощо), є процеси рекомбінації носіїв заряду на дефектах кристалічної ґратки матеріалів [10]. У зв'язку з цим до структури полікристалічних плівок селенідів, придатних для приладового використання, ставляться жорсткі вимоги.

Таким чином, проблеми, пов'язані з розробленням фізичних основ керування структурно-чутливими властивостями вакуумних конденсатів CdSe, оптимізацією їх структурних властивостей є актуальними [13].

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CdSe

1.1. Основні фізичні властивості та їх застосування

Селеніди кадмію є типовими представниками сполук групи A_2B_6 . Вони є прямозонними напівпровідниками з шириною зони $E_g = 1,70$ eV при кімнатній температурі. Температура плавлення матеріалів становить: CdSe – $T_m = 1531$ К, густина: CdSe – $\rho_0 = 5,662 \cdot 10^3$ кг/м³, теплота сублімації Q : CdSe – 118,1 кДж/моль. В умовах термодинамічної рівноваги селенід кадмію кристалізується у гексагональній структурі вюрциту. Період ґратки стабільної фази сполуки становить: CdSe – $a = 0,4304$ нм; $c = 0,7018$ нм. Температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалів при кімнатній температурі складає: CdSe – $\alpha_0 = 4,65 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [13].

Основні фізичні властивості селеніду кадмію наведені у таблиці 1.1.

В нерівноважних умовах монокристали селеніду кадмію кристалізуються як в фазі сфалериту (типу цинкової обманки, кубічна ґратка) просторової групи $F43m$, так і вюрциту (гексагональна фаза) просторової групи $P6_3mc$. Більшість дослідників виявляли в конденсатах гексагональну структуру з віссю c , орієнтованою за нормаллю до поверхні підкладки [3]. Однак, відомо декілька робіт [4-5], де полікристалічні плівки CdSe мали кубічну структуру [13].

Монокристали селеніду кадмію звичайно мають гексагональну структуру. Завдяки великій різниці в електронегативності атомів Cd та Se, міжатомний зв'язок в ґратці є скоріше іонним, ніж ковалентним [4]. В роботі [5] було визначено, що зв'язок між атомами кадмію та селену в кристалічній ґратці типу вюрцит має 63% іонної складової [13].

Електрофізичні властивості матеріалу визначаються параметрами та конфігурацією їх ЗЗ.

Таблиця 1.1.

Основні властивості CdSe [13]

Характеристика	CdSe
Параметри кристалічної ґратки (сфалерит)	
Стала ґратки a , нм	0,6077
Густина ρ_0 , кг/м ³	$5,80 \cdot 10^3$
Симетрія	–
Параметри кристалічної ґратки (вюрцит)	
Стала ґратки a , нм	0,4304
Стала ґратки c , нм	0,7018
Густина ρ_0 , кг/м ³	$5,66 \cdot 10^3$
Симетрія	F43m
Електрофізичні властивості	
Ширина зз E_g , еВ	1,70
Температурна залежність ширини зз γ , еВ/К	$4,60 \cdot 10^{-4}$
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	650
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	30
Ефективна маса електронів m_e^*	0,13
Ефективна маса дірок m_h^*	0,45
Густина станів у зоні провідності N_C , м ⁻³	$1,60 \cdot 10^{24}$
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$2,00 \cdot 10^{24}$
Діелектрична проникність $\varepsilon/\varepsilon_\infty$	9,50/6,20
Термодинамічні та інші властивості твердого стану	
Температура плавлення T_m , К	1531
Коефіцієнт термічного розширення $\alpha_0 \cdot 10^{-6}$ К ⁻¹	4,65
Модуль Юнга E_G , 10^6 Н/см ²	10,20
Коефіцієнт заломлення n	2,50
Електронна спорідненість χ , еВ	4,95

1.2 Структурні властивості плівок CdSe

В результаті дослідження вакуумних конденсатів CdSe встановлено, що їх структурні властивості визначаються методом конденсації, температурою підкладки T_s та випарника T_e , рівнем вакууму при нанесенні. Плівки, отримані на нагрітих неорієнтованих підкладках сублімацією у вакуумі шихти сполуки, звичайно мають полікристалічну структуру, в той час як при низьких температурах підкладки іноді ростуть аморфні шари [13].

Звичайно, плівки CdSe мають гексагональну структуру з текстурою росту [002] [8], однак, у [9] були отримані шари, які мали кубічну структуру. Авторами показано, що конденсати змінюють її з кубічної на гексагональну тільки при відпалі при 723 К. Таку зміну фазового стану автори пояснюють зміною міжмолекулярних потенціалів в матеріалі. У роботі [10] автори наносили плівки селеніду кадмію на підкладки зі скла при $T_s = 100$ К, а потім їх відпалювали при наступних температурних режимах: $T_{відп} = 373-673$ К. В цьому випадку зразки як до, так і після відпалу, мали яскраво виражену гексагональну структуру [13].

При конденсації на орієнтовані підкладки фазовий стан плівок може визначитися кристалічною структурою підкладки. Так, в роботі [11] при нанесенні плівок CdSe на підкладку з GaAs, що має кубічну структуру, осаджені шари також мали кубічну структуру з текстурою росту [200]. Даний ефект автори пояснюють епітаксіальним ростом плівок [13].

Розмір зерен полікристалічних вакуумних конденсатів CdSe звичайно змінюється від 7,7 – 17,5 нм [5] до 0,3 мкм [11]. Він визначається товщиною плівок та режимами їх нанесення [13].

Деякі результати дослідження субструктурних особливостей плівок CdSe узагальнені у таблиці 1.2. Як видно з результатів, при підвищенні температури підкладки, розмір ОКР в плівках збільшується від 23,5 до 25,7 нм, одночасно зменшується рівень мікродеформацій $\varepsilon = (0,029-0,027) \cdot 10^{-3}$. Ці результати автори пояснюють тим, що при підвищенні T_s відбувається зрощення дрібних

нанокристалічних частинок селеніду кадмію. Крім того, термічний відпал плівок приводить до зміни фазового складу плівок від кубічного до гексагонального [13].

Таблиця 1.2

Структурні характеристики плівок CdSe, отриманих вакуумним термічним випаруванням [13]

Характеристика плівок	2θ , град.		hkl	L , нм	стала ґратки, нм				ρ , 10^{15} лін/м ²	ε , 10^3
	експер	розр.			плівка		еталон			
					a	c	a	c		
шихта (кубічна)	25,49	25,48	(111)	10,4	0,606	–	0,605	–	9,20	0,060
Відпал при $T = 723$ К	24,08	23,88	(100)	25,2	0,432	0,699	0,429	0,701	1,58	0,026
$T_s = 300$ К	23,42	23,93	(100)	23,5	0,436	0,698	0,429	0,701	1,80	0,029
$T_s = 423$ К	23,12	23,90	(100)	24,2	0,444	0,664	0,429	0,701	1,71	0,029
$T_s = 523$ К	23,32	23,91	(100)	24,5	0,443	0,693	0,429	0,701	1,65	0,028
$T_s = 623$ К	23,29	23,88	(100)	24,8	0,444	0,701	0,429	0,701	1,62	0,028
$T_s = 723$ К	23,34	23,91	(100)	25,7	0,445	0,678	0,429	0,701	1,50	0,027

У роботах [7-8] за уширенням рентгенівських дифракційних ліній (111), з використанням формули Дебая-Шерера визначені параметри субструктури плівок CdSe, такі як: розмір ОКР (L), рівень мікродеформацій (ε), густина дислокацій (ρ). Ці результати узагальнені у таблиці 1.3 [13].

Слід зазначити, що автори робіт [7-8] при визначенні субструктури плівок, не розділяли внесок в уширення рентгенівських ліній від мікронапружень та дисперсності ОКР плівок, тому отриманні значення параметрів їх субструктури були дещо завищеними. Більш правильний підхід до визначення субструктурних характеристик плівок CdSe застосували автори роботи [10].

Таблиця 1.3

Структурні характеристики плівок CdSe, отриманих вакуумним термічним випаруванням [13]

T_s , К	$T_{відп}$, К	2θ , град	hkl	a , нм	a_{corr} , нм	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{13}$, лін/м ²	Посил.
298	-	27,17	(111)	0,5680	—	20,5	1,70	2,30	[7]
373	-	27,21	(111)	0,5675	—	25,7	1,39	1,49	
473	-	27,20	(111)	0,5674	—	41,0	0,90	0,60	
-	573	27,21	(111)	0,5675	—	45,2	0,80	0,49	
423	-	27,15	(111)	0,5682	0,5682	18,0	1,99	2,90	[8]
423	-	15,16	(220)	0,5674					
423	-	53,36	(311)	0,5689					
-	623	27,12	(111)	0,5690	0,5676	200	1,78	2,31	
-	623	45,23	(220)	0,5666					
-	623	53,32	(311)	0,5694					

Вони проводили розрахунок параметрів субструктури плівок селеніду цинку за уширенням профілів дифракційних ліній, використовуючи метод Вільямсона-Холла, який дозволяє розділити внесок у фізичне уширення дифракційного піка від дисперсності ОКР та присутності мікродеформацій, шляхом побудови залежностей [13]:

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta, \quad (1.1)$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}. \quad (1.2)$$

Для впорядкованих дифракційних піків, залежність $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ приймає вигляд прямої лінії. Перетин цієї лінії з віссю Y дає значення розміру ОКР L . Було встановлено, що у плівках CdSe, осаджених на скляні підкладки методом термічного випарування, при зміні температури підкладки $T_s = 373-573$ К та одночасному збільшенні товщини плівки $d = (200-320)$ нм, розмір ОКР змінюється в інтервалі від 160 до 513 нм. Рівень мікродеформацій в цей же час

зменшується від $3,60 \cdot 10^{-3}$ до $1,25 \cdot 10^{-3}$. Густина дислокацій, при збільшенні температури підкладки, незалежно від товщини плівки, також значно зменшується від $5,98 \cdot 10^{13}$ лін/м² до $0,65 \cdot 10^{13}$ лін/м². Слід відмітити, що отримані результати не відповідають критеріям фізичності, оскільки добре відомо, що неможливо за уширенням рентгенівських ліній отримати розміри ОКР, які перевищують 200 нм [13].

Для отримання тонких плівок селеніду кадмію в наш час використовують велику кількість методів, основними з яких є: електроосадження, спрей-піроліз, хімічне осадження, золь-гель та гідротермальний методи, вирощування з розчину, іонне пошарове осадження або SILAR-метод, металоорганічне хімічне осадження, хімічне парофазне осадження (CVD), газотранспортний метод (PVT), магнетронне розпилення, конденсація в інертному газі, метод лазерної абляції, молекулярно-променева епітаксія, вакуумне термічне випаровування та термічне випарування в квазізамкненому об'ємі. Всі, наведені вище методи отримання плівок селенідів кадмію, мають як свої переваги, так і недоліки. При цьому, в залежності від виду підкладки, на яку конденсується матеріал, та методу осадження, можна отримати як полікристалічні, так і монокристалічні плівки. Епітаксіальні плівки, як правило, отримують на орієнтуючих монокристалічних підкладках з матеріалу, період ґратки якого є близьким до матеріалу, що конденсується (GaAs, Si, Ge) методами, які дозволяють наносити шари в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. При осадженні плівок при високих температурах матеріал підкладки повинен бути узгодженим за коефіцієнтом лінійного розширення з матеріалом плівки [13].

Для отримання полікристалічних плівок зазвичай використовують неорієнтуючі скляні підкладки або підкладки з провідними шарами молібдену чи ІТО ($\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$) [13].

У роботах [7-8] автори одержували нелеговані плівки CdSe, в той час як у [9-10] була здійснена спроба отримати шари, леговані різними домішками. В цих

роботах для легування матеріалу використовувалися літій, азот, залізо, кобальт, індій [13].

1.3 Приладові структури на основі сполуки CdSe

Зростаючий інтерес до сполук A_2B_6 пояснюється унікальними фізичними властивостями цих матеріалів, що дозволяє використовувати їх у різних приладах оптики, акустики, електроніки, оптоелектроніки, ядерної фізики та ін. [3,6]. Діапазон зміни фізичних властивостей бінарних сполук та їх твердих розчинів має таке широке значення, що на їх основі можливе виготовлення широкого ряду мікроелектронних приладів [13].

Останнім часом велику увагу дослідники приділяють створенню сцинтиляційних детекторів на основі багат шарових структур $p\text{-ZnTe} - n\text{-ZnSe(Te)}$ та $n\text{-CdSe} - p\text{-ZnTe} - \text{ZnSe(Te)}$ [11]. У таких системах сцинтилятором виступає монокристал ZnSe(Te) , а гетероперехід виконаний у вигляді плівкової структури. Особливістю даних структур є те, що область фоточутливості гетеропереходу $n\text{-CdSe}/p\text{-ZnTe}$ добре узгоджена з положенням максимуму люмінесценції сцинтилятора, що суттєво підвищує ефективність детектора [13].

Завдяки своїй високій фоточутливості селенід кадмію використовується як матеріал фотопровідних пристроїв [2], тонкоплівкових транзисторів [3], детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання [4], фотоелектрохімічних комірок [5], світлодіодів синьо-зеленої ділянки спектру [6]. Цей матеріал має оптимальну ширину 3З для використання як перший елемент тандемних фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії разом з CE на основі шарів CIGS (другий елемент перетворювача) [13].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Обладнання та методика одержання плівок CdSe

Плівки селенідів кадмію 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 [12]. 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 [13].

Схема пристрою, що використовувався для отримання плівок CdSe, наведена на рис. 2.1. Основним елементом пристрою є керамічний циліндр, який, власне, і виконує роль КЗО, саме в ньому відбувається випарування та конденсація плівок селенідів кадмію та цинку (1, 2). В його нижній частині розташовані випарники (14), які виконані у вигляді вольфрамової або молібденової стрічки. Вибір матеріалу випарника зумовлений високими температурами випаровування шихти халькогенідів. 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 притискується тримач з підкладкою (11), всередині якого знаходиться

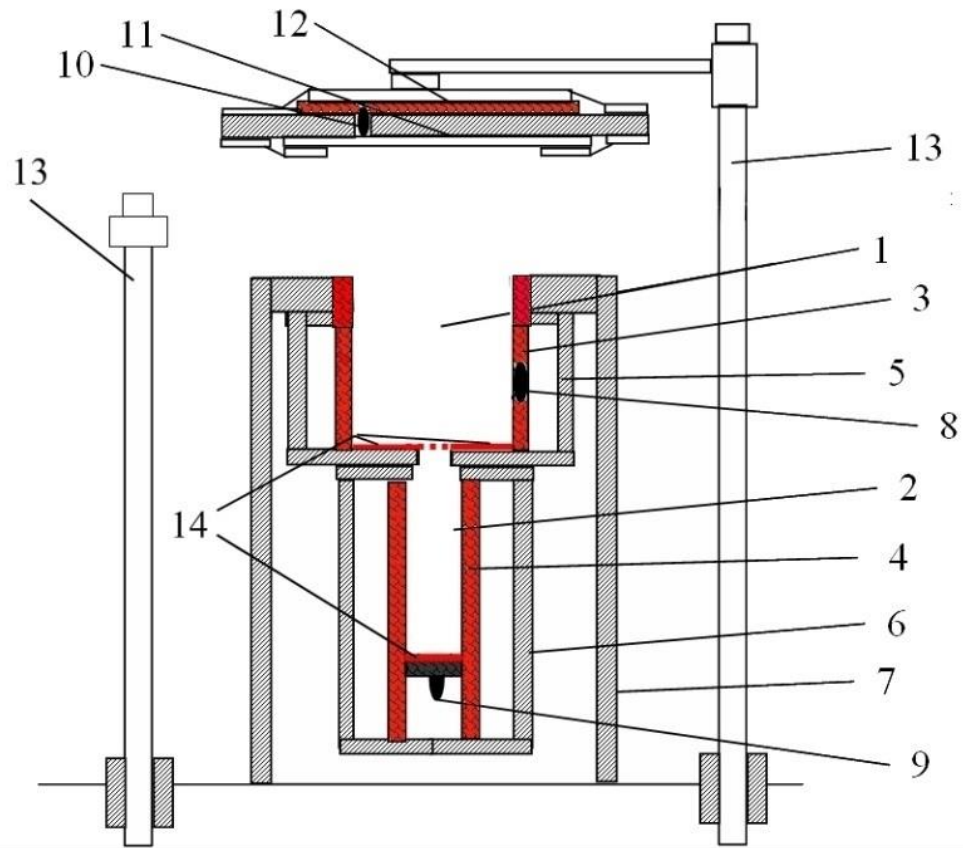


Рис. 2.1. Схема пристрою для синтезу плівок CdSe у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівачі стінок; 5-7 – теплові екрани; 8-10 – термопари; 11 – підкладка; 12 – нагрівник підкладки; 13 – штативи; 14 – нагрівальні елементи випарника [13].

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 одно каналний ПД-регулятор «ОВЕН ТРМ-10» [13].

Плівки халькогенідів кадмію і цинку отримувалися за наступних умов: $T_e = 973$ К; $T_s = 373-873$ К; час випарування $t = 7-10$ хв. Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалось у вакуумі. Нанесення плівок селенідів кадмію та цинку проводилося на різні типи неорієнтованих підкладок (ситал, скло, скло з нанесеним шаром ІТО). Для проведення електрофізичних досліджень

використовувалась наступна методика отримання зразків: на скляну підкладку з шаром ІТО конденсувалася плівка досліджуваної сполуки, на яку методом термічного випарування з використанням змінних масок наносилися контакти. Як матеріал омичного контакту до n -CdSe використовувався індій [13].

2.2. Методики вивчення структурних особливостей плівок

Структурні дослідження плівок CdSe 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 на інтенсивність піку (002) гексагональної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [13].

Якість текстури плівок оцінювалася за методом Харріса [13]. Даний метод особливо прийнятний у випадку дослідження плоских зразків з віссю текстури, яка орієнтована по нормалі до їх поверхні. Полюсна густина визначалася за наступною формулою [13]:

$$C_i = \frac{(I_i / I_{0i})}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_i / I_{0i})}, \quad (2.1)$$

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

N – кількість ліній, присутніх на рентгенограмі [13].

Далі будувалися залежності $C_i - (hkl)_i$ та $C_i - \varphi$, 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 [13]. Вісь текстури має ті індекси, яким відповідає найбільше значення C_i . [13]

Орієнтаційний фактор може бути визначений з наступного виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}, \quad (2.2)$$

В якості еталону неструктурованого зразка використовувалася відпалена шихта CdSe [13].

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази та a кубічної проводився по положенню $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень [13]:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.3)$$

де λ - довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.4)$$

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

де відношення c/a вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$ [13].

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Райлі та Бредлі-Джея у відповідності з методикою [13]. 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 CdSe 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 [13].

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікрдеформацій ϵ у плівках сполук CdSe за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [13]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікрдеформацій здійснювалося графічним методом Холла, 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 мікрдеформацій у плівках [13].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок халькогенідів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. 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)) [13].

Крім описаного, рівень мікрореформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [140]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.6)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.7)$$

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

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

B , b , β – виміряне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній [13].

Згідно з [13], за величиною мікрореформації та середнім розміром ОКР можна оцінити середню густину дислокацій у плівках халькогенідів [13].

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

$$\rho_L = \frac{3n}{L^2}, \quad (2.8)$$

де n – кількість дислокацій на кожній з шести граней блоку [13].

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

$$\rho_{\varepsilon} = \frac{4}{F} \left(\frac{2\varepsilon}{d_0} \right)^2, \quad (2.9)$$

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

d_0 – період ґратки матеріалу у відповідному напрямі [13].

Прийнявши $n = F = 1$ за співвідношеннями (2.8), (2.9) можна оцінити нижню межу ρ_L та верхню межу ρ_{ε} . [13]

Деяко інший вираз для оцінки загальної концентрації дислокацій у матеріалі наведено у [11]:

$$\rho = \frac{15\varepsilon}{d_0 L}. \quad (2.10)$$

Таким чином, співвідношення (2.8) – (2.10) дозволяють зробити оцінку концентрації дислокацій, які знаходяться в об'ємі ОКР, на їх межах та загальну концентрацію [13].

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 [13].

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ УМОВ ОТРИМАННЯ НА СТРУКТУРУ ПЛІВОК

3.1 Морфологія поверхні зразків

В результаті досліджень встановлено, що рост плівок CdSe відбувається аналогічно росту плівок інших халькогенідів [10]. При низьких температурах підкладки ($T_s < 573$ K) плівки були дрібнокристалічними з розміром зерна що не перевищував $d = (0,3 - 1)$ мкм (рис. 3.1 а,б) [14].

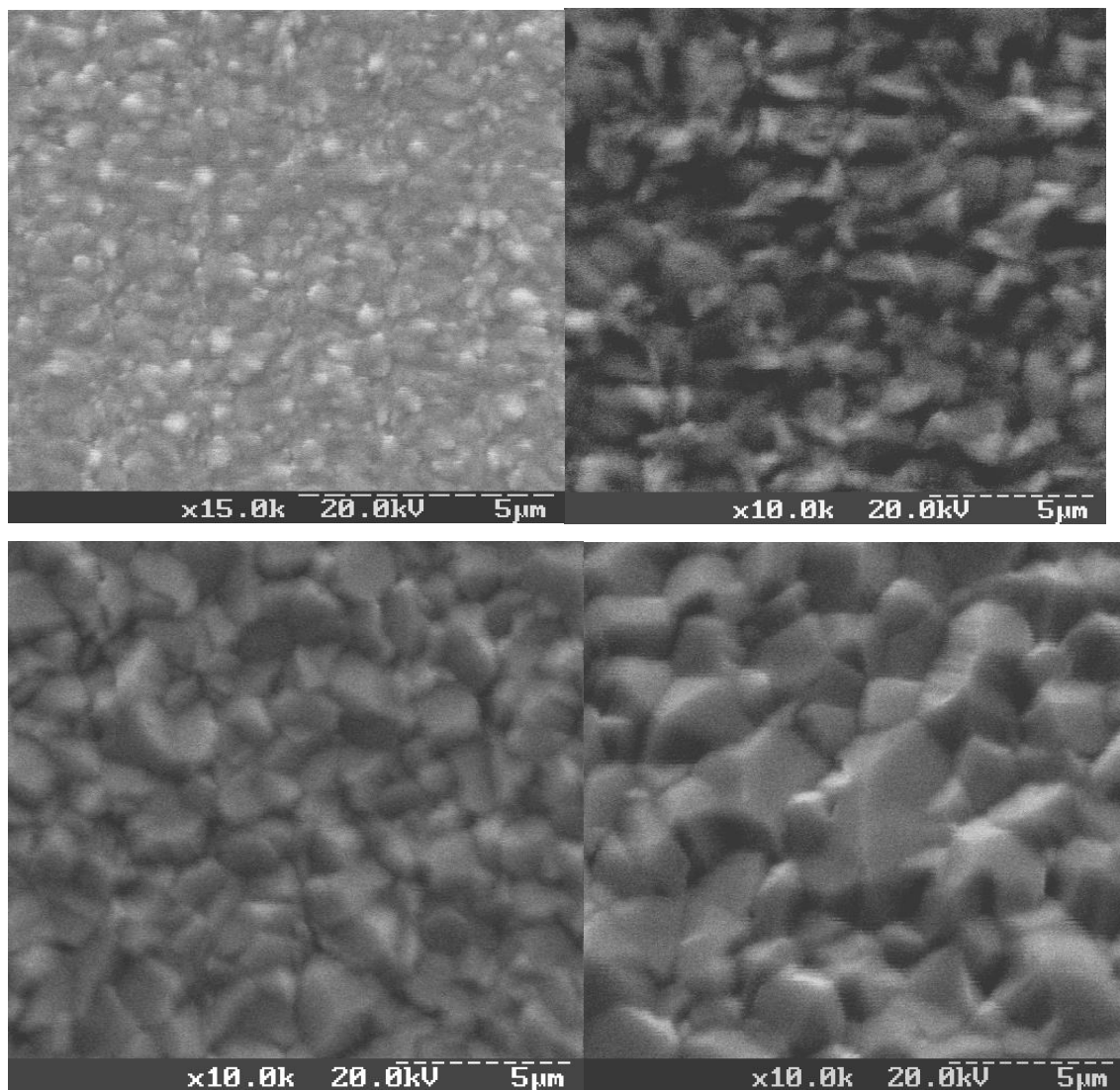


Рис. 3.1 - Мікроструктура поверхні плівок CdSe. Температура підкладки, K: $T_s = 373$ (а); 573 (б); 773 (в); 873 (г) [14]

Особливості структури у цьому температурному інтервалі визначалися пошаровим механізмом росту конденсатів. При підвищенні T_s механізм росту змінювався і шари починали рости за стовбчатим механізмом. Це приводило до швидкого збільшення розмірів кристалітів як при підвищенні температури конденсації так і при збільшенні товщини шарів (рис. 3.1 в, г). Плівки отримані при $T_s = 773-873$ К мали розміри кристалітів що перевищували 3-5 мкм ($l \sim 10$ мкм). Кристаліти у таких плівках мали яскраво виражене огранювання [14].

3.2 Структура та субструктура конденсатів

Дифрактограми від плівок селеніду кадмію отриманих при різних температурах підкладки, представлені на рис. 3.2. Приклади ідентифікації дифракційних ліній наведені у таблиці 3.1. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбивання від площин (002), (101), (110), (103), (112), (203), (105), (300), (213) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю у більшості випадків були піки (002), (112) або (110). Це свідчить про існування текстури росту ось якої змінюється при зміні режимів отримання плівок. На кутах $\sim 52^\circ$ в деяких випадках реєструвалася лінія малої інтенсивності невідомого походження [14].

Необхідно відмітити, що виявлення кубічної фази у плівках CdSe утруднене у зв'язку з тим що всі найбільш інтенсивні лінії сфалериту та вюртциту співпадають. Однак у низькотемпературних конденсатах ($T_s = 373-473$ К) на межі чутливості приладу виявлялися лінії (400) та (331) кубічної фази, інтенсивність яких за довідником [11] не перевищує 4% [14]. Це свідчить про те що низькотемпературні конденсати все ж є двофазними. У високотемпературних конденсатах CdSe ($T_s > 473$ К) виявляється тільки вюрцитна фаза [14].

Період кристалічної ґратки з'єднань A_2B_6 є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни стехіометрії матеріалу, введення домішок, окислення та ін., саме тому прецизійне вимірювання сталої кристалічної ґратки дає можливість

вивчення цих процесів [14]. Нами проводилося рентгенодифрактометричне визначення

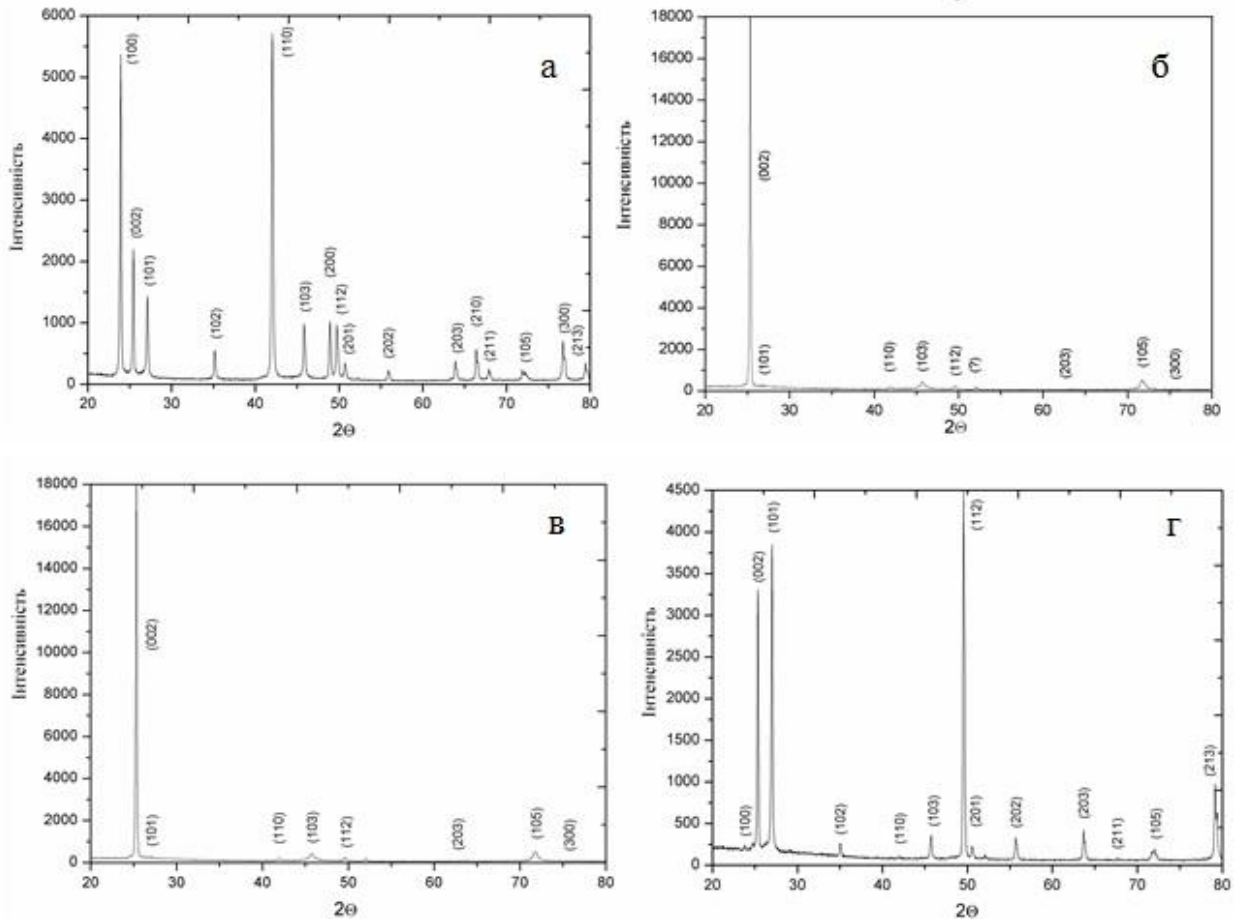


Рис. 3.2. Дифрактограми від плівок CdSe отриманих при різних фізико-технологічних режимах конденсації: шихта (а); $T_s=373$ К (б); 573 К (в); 773 К (г) [14]

періоду ґратки шихти, з якої проводилось випаровування, та плівок CdSe, отриманих при різних режимах конденсації. Стала ґратки матеріалу знаходилась як по положенню K_{a1} складової лінії усіх найбільш інтенсивних ліній вюртцитної фази (табл.3.1) так і за допомогою екстраполяційного методу Нельсона – Рілі [14].

Розрахунок сталих ґратки a і c проводився з використанням наступних співвідношень

Таблиця 3.1- Структурні та субструктурні характеристики плівок CdSe

T_n	hkl	$2Q$	$1/2$	$2/1$	a	a_c	c	c_c	L , нм		$\varepsilon 10^{-3}$	
K		град			нм	нм	нм	нм	Апроксимація		Апроксимація	
									Гауса	Коші	Гауса	Коші
373	100	23,84	∞	0	0,43056	0,43033	0,70440	0,70303	48,14	45,3	0,8	0,85
	002	25,31	0	∞	0,42988		0,70328		53,96	50,24	0,71	0,77
	101	26,99	3,57	0,28	0,43118		0,70541		48,87	45,61	0,79	0,84
	102	35,02	0,89	1,12	0,43055		0,70439		43,67	40,37	0,88	0,95
	110	41,92	∞	0	0,43067		0,70458		24,53	23,24	1,57	1,66
	103	45,66	0,40	2,52	0,43017		0,70376		29,26	27,32	1,32	1,41
	112	49,56	2,68	0,37	0,43078		0,70475		34,95	32,04	1,1	1,20
	201	50,56	14,28	0,07	0,43091		0,70497		42,65	38,36	0,9	1,00
	202	55,72	3,57	0,28	0,43071		0,70464		29,18	26,9	1,32	1,43
	203	63,67	1,59	0,63	0,43064		0,70453		30,16	27,46	1,28	1,40
	105	71,72	0,14	7,00	0,42958		0,70279		18,82	17,61	2,05	2,19
	300	76,79	∞	0	0,42959		0,70281					
	213	79,16	2,78	0,36	0,43076		0,70472		36,63	32,09	1,05	1,2
573	100	23,86	∞	0	0,43024	0,43005	0,70387	0,70262				
	002	25,30	0	∞	0,42993		0,70336		60,86	56,19	0,63	0,69
	101	26,97	3,57	0,28	0,43163		0,70615					
	102	35,00	0,89	1,12	0,43074		0,70470					
	110	42,01	∞	0	0,42987		0,70326					
	103	45,72	0,40	2,52	0,42969		0,702970		14,32	13,83	2,69	2,79
	112	49,63	2,68	0,37	0,43020		0,70381					
	203	63,78	1,59	0,63	0,42995		0,70340					
	105	71,72	0,14	7,00	0,42959		0,70282		18,82	17,6	2,05	2,19
	300	76,75	∞	0	0,42982		0,70319					
	213	79,14	2,78	0,36	0,43085		0,70487					
773	100	23,80	∞	0	0,43133	0,43061	0,70565	0,70147	88,5	79,57	0,44	0,48
	002	25,32	0	∞	0,42973		0,70304		65,02	59,73	0,59	0,64
	101	26,99	3,57	0,28	0,43122		0,70548		57,72	53,25	0,67	0,72
	102	35,03	0,89	1,12	0,43041		0,70415		56,43	51,08	0,68	0,75
	110	41,93	∞	0	0,43056		0,70440					
	103	45,70	0,40	2,52	0,42987		0,70326		40	36,49	0,96	1,06
	112	49,55	2,68	0,37	0,43084		0,70486		74,35	62,73	0,52	0,61
	201	50,54	14,28	0,07	0,43107		0,70522		40,88	36,91	0,94	1,04
	202	55,68	3,57	0,28	0,43098		0,70508		67,24	56,68	0,57	0,68
	203	63,68	1,59	0,63	0,43053		0,70435		53,44	45,72	0,72	0,84
	211	67,60	24,98	0,04	0,43140		0,70577					
	105	71,89	0,14	7,00	0,42870		0,70135		19,66	18,33	1,96	2,1
	213	79,16	2,78	0,36	0,43074		0,70469		39,81	34,53	0,97	1,12

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (3.1)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (3.2)$$

де відношення c/a вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюрциту $c/a = 1,633$ [14].

В подальшому значення сталих уточнювалося з використанням методу Нельсона – Рілі у відповідності з методикою [8]. Для цього розраховувалися значення доданків у рівняннях (3.1) та (3.2) для кожної дифракційної лінії (таблиця 3.1) та відбиралися ті де внесок доданка з невідомою величиною (a/c , c/a) є мінімальним (у таблиці виділені жирним) [14]. Більш коректні значення сталих (a_c , c_c) отримані з екстраполяційних графіків (рис. 3.3) теж наведені у таблиці 3.1. У подальшому ці значення використані для побудови залежностей $a-T_s$ та $c-T_s$ (рис. 3.4) [14].

Експериментальні значення сталої ґратки CdSe в плівках ($a=0,43014 \div 0,43078$ нм, $c= 0,70247-0,70306$ нм) є дещо більшими ніж наведені у ASTM для масивного матеріалу ($a=0,4299$ нм, $c= 0,7010$ нм), але добре корелюють з результатами отриманими в роботі [5] де плівки нанесенні конденсацією у вакуумі ($a=0,4281-0,4304$ нм; $c=0,6981- 0,7020$ нм) [14].

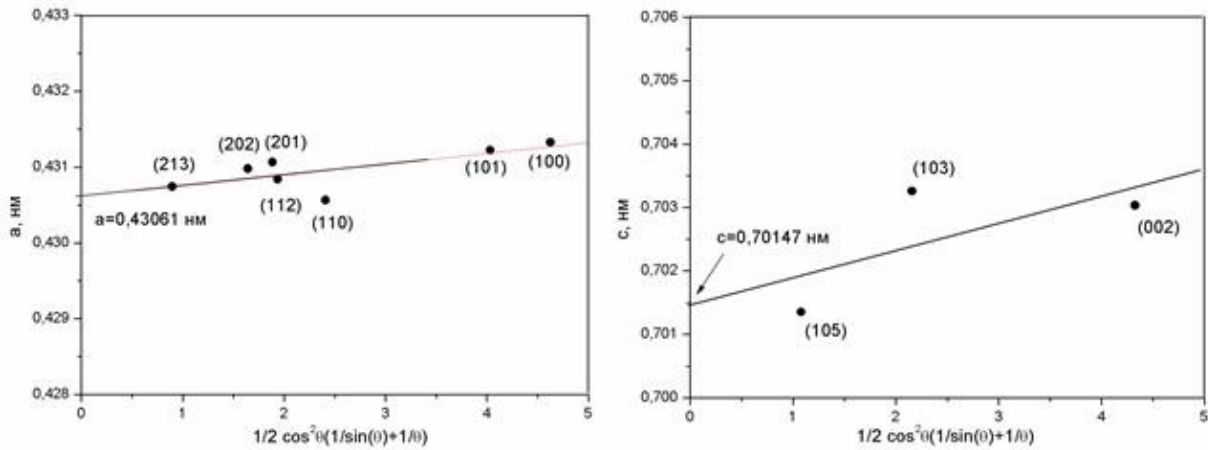


Рис. 3.3 - Прецизійне визначення періоду ґратки селеніду кадмію у плівці за методом Нельсона - Рілі ($T_s=773$ К) [14]

Як видно з рис. 3.4, залежності кристалографічних сталих матеріалу плівок від температури конденсації мають складний характер, що може бути обумовлено зміною стехіометрії сполуки. Необхідно відмітити, що при підвищенні температури підкладки від $T_s=373$ К до $T_s=873$ К відбувається зменшення відношення c/a від 1,634 до 1,629. Це свідчить про деформацію кристалічної ґратки матеріалу внаслідок зміни його стехіометрії та утворення власних точкових дефектів у плівках [14].

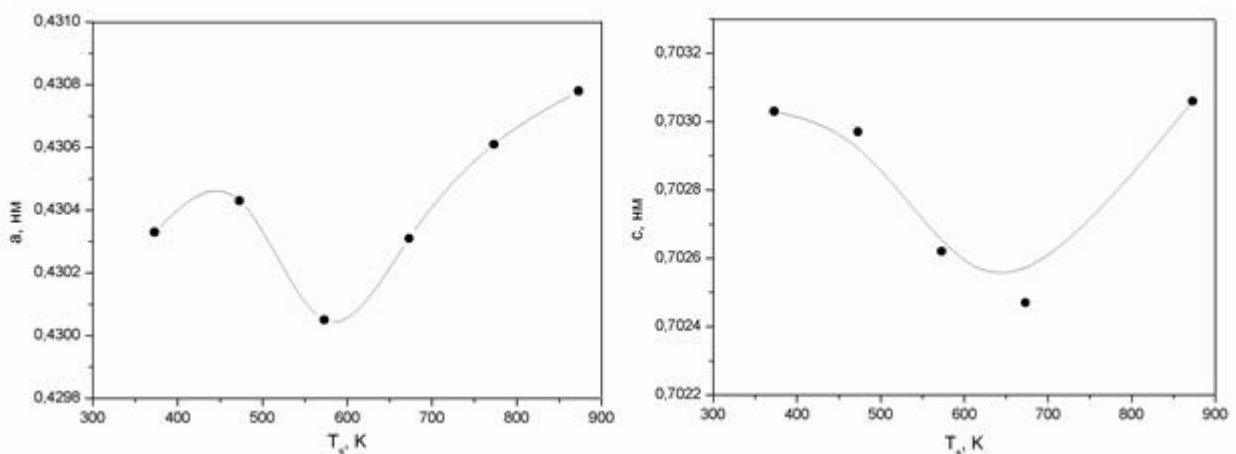


Рис. 3.4 – Температурні залежності періодів ґратки від температури підкладки[14]

Рентгендифрактометричні дані були використані нами також для дослідження субструктури плівок CdSe за уширенням дифракційних піків. Розрахунок проводився за методикою викладеною у [14]. Вважалося що фізичне уширення ліній обумовлено або дисперсністю ОКР або присутністю мікродеформацій. Тоді можна отримати максимальні значення розмірів ОКР (L) та рівня мікродеформацій (ε) у плівках. Для розрахунків використані наступні співвідношення [14]

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.3)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}, \quad (3.4)$$

$K \sim 0,9$ – коефіцієнт, який слабо залежить від форми зерна; β - фізичне уширення рентгенівської лінії.

Результати визначення розмірів ОКР та рівня мікродеформацій, отримані з використанням апроксимацій профілю дифракційних ліній функціями Коші та Гауса, наведені у таблиці 3.1 [14]. Як видно з таблиці, значення параметрів субструктури плівок, одержані з використанням різних апроксимацій, добре корелюють між собою. Залежності розміру ОКР та рівня мікродеформацій від температури конденсації отримані за напівшириною лінії (002) наведені на рис. 3.5. Видно, що L збільшується, а ε зменшується при підвищенні температури нанесення плівок [14].

Такі конденсати часто є двофазними, в них співіснують дві поліморфні модифікації з'єднання – сфалерит та вюртцит, вони мають шарувату морфологію кристалічних зерен, високу концентрацію двійників та дефектів пакування, високий рівень макро- та мікродеформацій тощо [4]. Ці структурні та субструктурні особливості плівок у кінцевому підсумку визначають їх оптичні та електрофізичні властивості, часову стабільність [14].

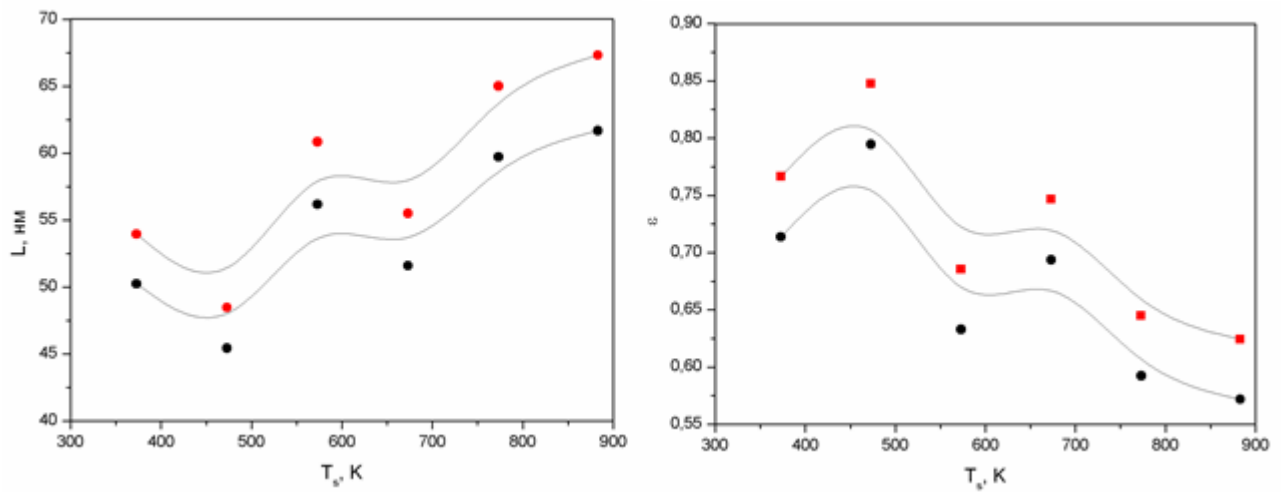


Рис. 3.5 - Вплив температури підкладки T_s на розмір областей когерентного розсіювання (а) та рівень мікрдеформацій (б) плівок CdSe. Апроксимація за Гаусом (■), Коші (●)[14].

ВИСНОВКИ

Проведене дослідження структурних та субструктурних характеристик тонких плівок CdSe, отриманих методом термічного випаровування у замкненому об'ємі при різних умовах конденсації. Рентродифрактометричні дослідження дозволяють стверджувати, що плівки нанесені при $T_s > 373$ К є однофазними вюртцитної модифікації. Прецизійне визначення періоду ґратки матеріалу свідчить про складну залежність a , c та їх відношення c/a від T_s , що може бути обумовлено зміною хімічного складу плівок. Показано, що розмір ОКР збільшується, а рівень мікродеформацій у шарах зменшується при зростанні температури конденсації плівок. Визначені умови нанесення однорідних однофазних плівок з низьким рівнем мікродеформацій та великим розміром ОКР.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. R. Bhargava. *Properties of wide band gap II–VI semiconductors*. INSPEC, London. 238 p. (1997).
2. И.П. Калинин, В.Б. Алесковский. *Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6* . ЛГУ, Ленинград. 311 с. (1978).
3. В.П. Махний, Я.Н. Барасюк. Интегральный детектор ионизирующих излучений на основе гетероперехода сульфид-телурид кадмия// *ЖТФ*, **23** (14), сс. 17-20 (1997)
4. P.A. Panchekha. Structure and technology problems of A_2B_6 semiconductor films// *Functional materials*, **7** (2), pp.1-5 (2000).
5. K.Sarmah, R. Sarma, H.L.Das. Structural characterization of termally evaporated CdSe thin films// *Chalcogenide Letters*, **5** (8), pp. 153-163 (2008).
6. E. Bacaksiz, B.M.Basol, M.Altunbas at all. Effect of substrate temperature and post-deposition annealing on the properties of evaporated CdSe thin films// *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244** (2), pp. 497-504 (2007).
7. D.Patidar, K.S. Rathore, N.S.Saxena at all. Energy band gap and conductivity measurement of CdSe thin films// *Chalcogenide Letters*, **5** (2), pp. 21-25 (2008).
8. Л.И. Миркин. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство/ Л.И. Миркин. Наука, Москва. 326 с. (1976).
9. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, Москва. 632 с. (1982).
10. D. Kurbatov, V. Kosyak, M. Kolesnyk, A. Opanasyuk, S. Danilchenko. Morfological and structural characteristics of II-VI semiconductor thin films (ZnTe, CdTe, ZnS)//*Integrated Ferroelectrics*, **103** (1), pp. 32-40 (2009).
11. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards). Published by the International Centre for diffraction data. USA, 432 p. (1988)

12. Pathel K.D. Chemical and structural characterization of CdSe thin films / K.D. Pathel, R.K. Shan, D.L. Makhija [et al] // J. Ovonic Res. – 2008. – V. 4, № 61. – P. 129 - 139.

13. Іващенко М.М. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe і ZnSe та гетеропереходів на їх основі: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / Іващенко Максим Миколайович. – Суми, 2014. – 163 с.

14. Іващенко М.М. Структурні та субструктурні характеристики тонких плівок селеніду кадмію / М.М. Іващенко, А.С. Опанасюк, С.М. Данильченко, Т.Г. Калініченко, В.Л. Перевертайло // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 349 – 355.