

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних
приладів та автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**ЗАСТОСУВАННЯ ОКСИДУ ЦИНКУ В ЯКОСТІ СТРУМОПРОВІДНИХ
ТА БУФЕРНИХ ШАРІВ ПРИЛАДОВИХ СТРУКТУР**

Студент гр. ЕІз-71к

О.В. Савченко

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

М.М. Іващенко

Конотоп 2021

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження роботи є фізичні процеси, які відбуваються у шарах оксиду цинку, при їх наесенні в якості структурних елементів приладових структур.

Мета роботи полягає у аналізі останніх тенденцій в області розробки приладових структур на основі напівпровідникових з'єднань типу ZnO.

При виконанні роботи використовувались сучасні літературні джерела з даної тематики.

У першому розділі був проведений літературний аналіз сучасних джерел, за яким був обраний подальший напрям дослідження з даного питання.

У другому розділі було описано методику розрахунку основних оптичних характеристик та технічні засоби експериментальної установки.

У третьому розділі була проведена обробка отриманих експериментальних результатів, визначені основні оптичні характеристики та побудовані відповідні залежності.

За результатами проведеної роботи зроблені відповідні висновки.

Робота викладена на 29 сторінках, у тому числі включає 15 рисунків, список цитованої літератури із 17 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ВІКОННИЙ ШАР, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИТИКИ, ZnO, ТЕРМІЧНЕ ВИПАРОВУВАННЯ, КВАЗІЗАМКНУТИЙ ОБ'ЄМ

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ВИКОРИСТАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКУ СОНЯНИХ ЕЛЕМЕНТАХ	5
1.1. Особливості широкозонних напівпровідників групи A_2B_6	5
1.2. Дослідження напівпровідникової сполуки ZnO.....	8
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	13
2.1. Обладнання та методика одержання плівок ZnO та Al:ZnO	13
2.2. Морфологічні дослідження плівок ZnO.....	14
2.3 Методика дослідження оптичних властивостей плівок ZnO та Al:ZnO	15
РОЗДІЛ 3 МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК Al:ZnO ТА ZnO	17
3.1. Морфологія поверхні плівок Al:ZnO та ZnO	17
3.2. Оптичні характеристики плівок Al:ZnO та ZnO	18
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

Проблеми екології, дефіцит ресурсів та глобальна енергетична криза, спонукають науковців шукати нові способи вироблення енергії. У зв'язку з цим набула широкого розповсюдження сонячна енергетика. Перевагою даного способу отримання енергії є її відновлюваність, екологічність і дешевизна, тому що в основі її роботи лежить фотоперетворення сонячного випромінювання, що є загальнодоступним ресурсом.

Останнім часом кількість виробленої енергії за допомогою сонячних елементів (СЕ) зростає. За даними Європейської асоціації фотоелектричної промисловості (EASE) за рік однією такою електростанцією виробляється більше 35 ГВт фотоелектричної енергії. Причому кількість, продуктивність і потужність таких підприємств збільшується, що пов'язано з покращенням технологій та дослідженням нових матеріалів.

Розвиток геліоенергетики порушує такі питання, які потребують технічного вирішення, при цьому необхідно, щоб було збережено або покращено технічні характеристики сонячних елементів.

Тонкі плівки групи A_2B_6 привернули велику увагу у зв'язку з їх специфічними фізичними властивостями. Їх велика ширина забороненої зони вказує на сумісність їх з оптоелектронними пристроями, заснованих на тонкоплівкових технологіях. Перевага використання таких сполуки проявляється в одночасно високій електричній провідності і оптичній прозорості. Наприклад, в сонячних елементах, плоских дисплеях та інших оптичних пристроях цей показник є одним з найголовніших. Матеріал ZnO є перспективним, для застосування у СЕ у якості віконного шару через свої специфічні характеристики.

Метою даної роботи є дослідження оптичних характеристик плівок ZnO та Al:ZnO при різних фізико-технологічних умовах конденсації

Завданням даної роботи було отримання дослідних зразків методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі та визначення оптичних характеристик плівок ZnO та Al:ZnO.

РОЗДІЛ 1

ВИКОРИСТАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК У СОНЯНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

1.1. Особливості широкозонних напівпровідників групи A_2B_6

Поширеність сполук типу A_2B_6 дає підстави для ознайомлення з ними детальніше, так авторами [1] вказано, що характерною особливістю сполук A_2B_6 є можливість утворювати в кристалах на їх основі різного роду точкові дефекти, як домішкові так і власні, при великій різноманітності дефектних комплексів, а також дефектів пакування. Ці дефекти в багатьох випадках відіграють позитивну роль: так, точкові дефекти можуть бути центрами люмінесценції і фотопровідності, вони грають роль донорів і акцепторів, а дефекти пакування обумовлюють аномально високий фотовольтаїчний ефект, що досягає сотень вольт.

Ширини заборонених зон сполук розглянутих у джерелі [1] та їх твердих розчинів відповідають повному спектру видимого світла і, частково, - ультрафіолетовому (таблиця 1.1). Це дозволяє використовувати їх в якості основи напівпровідникових джерел і приймачів видимого і ультрафіолетового світла. Завдяки здатності до утворення твердих розчинів A_2B_6 можливо змінювати у великих межах ширину забороненої зони, змінюючи тим самим спектр рекомбінаційного випромінювання і фоточутливість.

Кристалічна структура сполук A_2B_6 , як гексагональна, так і кубічна без центру симетрії, обумовлює наявність в них сильного п'єзоефекту. Це використовується в різних акустoeлектричних приладах: підсилювачах ультразвуку, активних лініях затримки, детекторах, тензодатчиках і т. д. Крім того, в цих кристалах є оптична нелінійність, що може бути використано для отримання як лазерних гармонік (збільшення частоти лазера), так і різницевої частоти при змішуванні мод різних лазерів (зменшення частоти лазера) для отримання субміліметрових хвиль [1].

Таблиця 1.1

**Значення ширини забороненої зони (E_g) ефективних мас і рухливості
електронів (n) та дірок (p) в з'єднаннях A_2B_6 [1]**

З'єднання	E_g , eВ ($T=300^\circ K$)	Ефективні маси ^б		Рухомість, см ² /в сек ($T=300^\circ K$)	
		m_n	m_p	μ_n	μ_p
ZnS гексагональний	3,74 ¹	0,28 \perp с* ⁴	0,49 \perp с ⁴	–	–
		0,39 ^{5в}	1,4 \parallel с ⁴	140 ¹⁶	5 ¹⁶
ZnS кубічний	3,66 ¹	0,39 ^{5к}	–	–	–
ZnSe	3,25 ^{2 а}	0,28 ⁹	1,8 \perp с ¹²	110 ¹⁷	–
ZnO	2,73^{2 а}	0,17⁷	0,6¹³	–	–
ZnTe	2,23 ³	0,09 ⁸	0,6 ¹⁴	530 ¹⁸	28 ²³
CdS	2,53 ¹	0,205 ⁹	0,7 \perp с ⁹	340 ¹⁹	110 ¹⁸
	–	–	5,0 \parallel с ⁹	350 ²⁰	15 ²⁴
CdSe	1,85 ¹	0,13 ¹⁰	0,45 \perp с ¹⁵	–	–
	–	–	$\geq 1 \parallel$ с ¹⁵	720 ²¹	75 ²¹
CdTe	1,50 ²	0,096 ¹¹	0,41 ¹⁶	–	–
	–	–	–	1000 ²²	70 ²⁵
^а Значення, що визначені з додаткової літератури.					
^б Значення в одиницях маси електрона.					
^в Теоретичні значення					
*) Символи \parallel с та \perp с вказують, що значення ефективної маси пов'язані з напрямком, паралельним або перпендикулярним кристалографічній вісі с гексогональної структури					

Ця обставина спонукала авторів [1] до висновку, що у поєднанні з великою рухливістю електронів і дірок в напівпровідниках A_2B_6 у порівнянні з їх рухливістю в інших з'єднаннях з ідентичною шириною забороненої зони, дозволяє створювати на їх основі кращі фотоопори для короткохвильового світла. Однак, ще більші можливості для створення джерел та приймачів видимого і ультрафіолетового світла відкриває властивість широкозонних напівпровідників A_2B_6 , а саме, наявність у них «прямих» зон, тобто збіг у просторі з квазіімпульсом максимуму валентної зони і мінімуму зони провідності. Це обумовлює високу ефективність міжзонної випромінювальної рекомбінації електронів і дірок, а також генерації електронно-діркових пар при поглинанні короткохвильового світла.

Також авторами [1] було дано широку характеристику галузей застосувань даного типу сполуки, як наприклад, у оптоелектроніці, а саме, як активної частини різного роду лазерів, тощо.

Із широкого спектру матеріалів далі буде розглядитися сполука ZnO завдяки своєму значенню ширини забороненої зони ZnO (3,4 eV), що буде підходити для короткохвильових пристроїв, оптоелектронних перетворювачів, особливо для фотоприймачів, фотоелементів на основі гетероструктури ZnO. Значення ширини забороненої зони E_g в поєднанні з оптичною прозорістю (> 80%) в широкому діапазоні роблять цю сполуку придатною для віконного шару сонячних елементів і поглиначів [2]. Тому їх було і обрано в якості віконного шару SE, так авторами [2] були перелічені основні способи осадження їх різними методами, а саме: хімічне осадження з ванни, електронно-променевого випаровування, термічне випаровування, хімічне осадження з аморфної фази, осадження атомного шару, електроосадження, і т.д..

1.2. Дослідження напівпровідникової сполуки ZnO

Оксид цинку (ZnO) має унікальні фізичні властивості, такі як широку заборонену зону ($\sim 3.4\text{eV}$), високі показники заломлення, низьке оптичне поглинання у видимій та інфрачервоній області спектру. Плівки оксиду цинку мають кілька потенційних застосувань в якості електрооптичних пристроїв [1,2], тонкопліткових транзисторів і гетероперехідних сонячних батарей [3]. В даний час найбільш широко використовується сполука CdS, як буферний шар матеріалу для сонячних елементів. Тим не менш, через токсичність шарів CdS велику увагу було зосереджено на розробці Cd-вільних буферних шарів. Одним з таких замінників є ZnO, який не тільки для не шкідливий для навколишнього середовища, але має більш значну ширину забороненої зони в порівнянні з CdS ($\sim 2.4\text{eV}$) і, отже буферний шар ZnO може передавати ще більше енергії в поглинаючий шар сонячного елемента. За авторами [4,5] можна зробити висновок, що виявляється можливим виготовити сонячні батареї на основі ZnO з ефективністю $\eta > 11\%$.

Серед різних методів, які можуть бути застосовані для отримання використані тонких плівок ZnO [6-8], авторами [7] було використане термічне випаровування, яке є відносно простим, і забезпечує високу швидкість осадження. Добре відомо, що структурні і оптичні властивості тонких плівок дуже сильно залежать від умов, в яких було проведено осадження. Тим не менш, властивості, тонкої плівки можуть бути адаптовані, в деякій мірі, за допомогою термічного відпалювання. При відпалюванні є можливість змінювати деякі параметри, а саме: температуру, тривалість осадження і тиск. Раніше вплив параметрів відпалювання на властивості тонкої плівки ZnO був досліджені авторами [9], які показали, що температура відпалювання 300-500K не впливає на кристалографічну текстуру, але впливає на ступінь орієнтації напрямку текстури тонкої плівки, нанесеної на підкладку. Також не було виявлено жодної помітної зміни і в оптичній ширині забороненої зони при зміні температури відпалювання. Процес відпалювання зменшує електричний

питомий опір плівки, відпаленої при 373К, але протилежна тенденція спостерігалася для плівки, відпаленої при 548К. Автори [10] показали, що термічний відпал перетворює з метастабільної кубічної фази в стабільну полікристалічну гексагональну фазу, також спостерігалось не значне скорочення і у оптичному діапазоні і зменшення питомого опору тонкої плівки, отриманих методом хімічного осадження з ванни. Авторами [11] тонкі плівки ZnO були нанесені на скляні підкладки і відпалені при різних температурах, у вакуумі. На рис.1.1. приведені значення показано коефіцієнту пропускання плівки ZnO при різних температурах відпалювання.

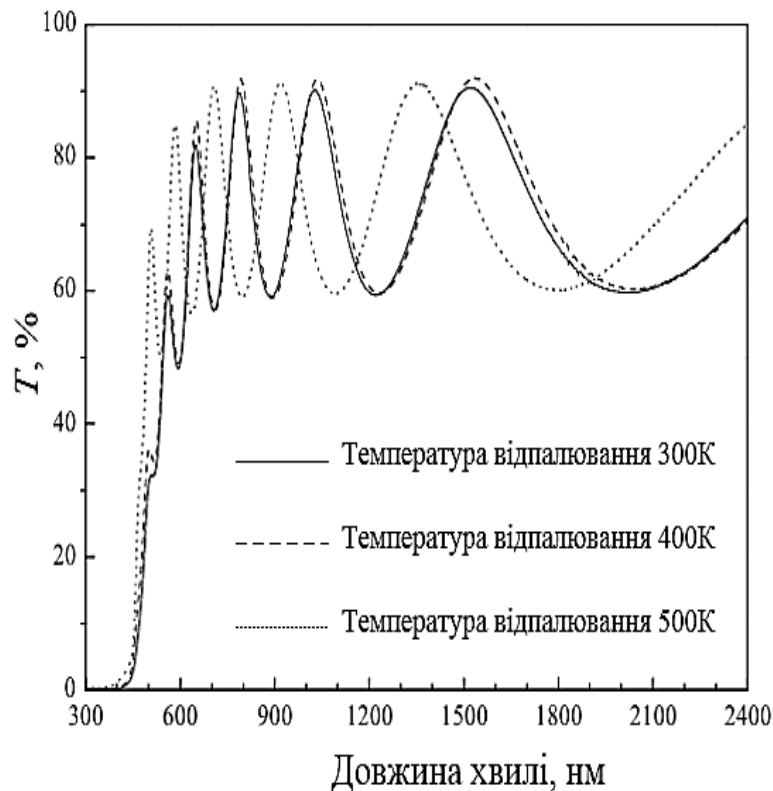


Рис.1.1. Коефіцієнт пропускання плівки ZnO при різній температурі відпалювання [11]

На рис.1.1. приведений коефіцієнт пропускання плівок, відпалених при різних температурах в залежності від довжини хвилі. Інтерференційні піки, присутні в кожному спектрі підтверджують структурну однорідність. Раптове падіння пропускання, пов'язане з межею поглинання (червоною межею фотоефекту). Плівки, відпалені при температурі 300К, показують, незначний

коефіцієнт пропускання при коротких довжинах хвиль, у той час як плівки, відпалені при 500К вказують на високе значення коефіцієнту пропускання. Зміна межі поглинання, швидше за все, пов'язана з поліпшенням структурного порядку, видаленням залишкових напруг і квантових ефектів[21].

Автори [11], також провели морфології поверхні характеристики з використанням методу атомно-силової мікроскопії (АСМ). На рис.1.2 приведені 3D зображення, отримані за допомогою АСМ мікроскопії.

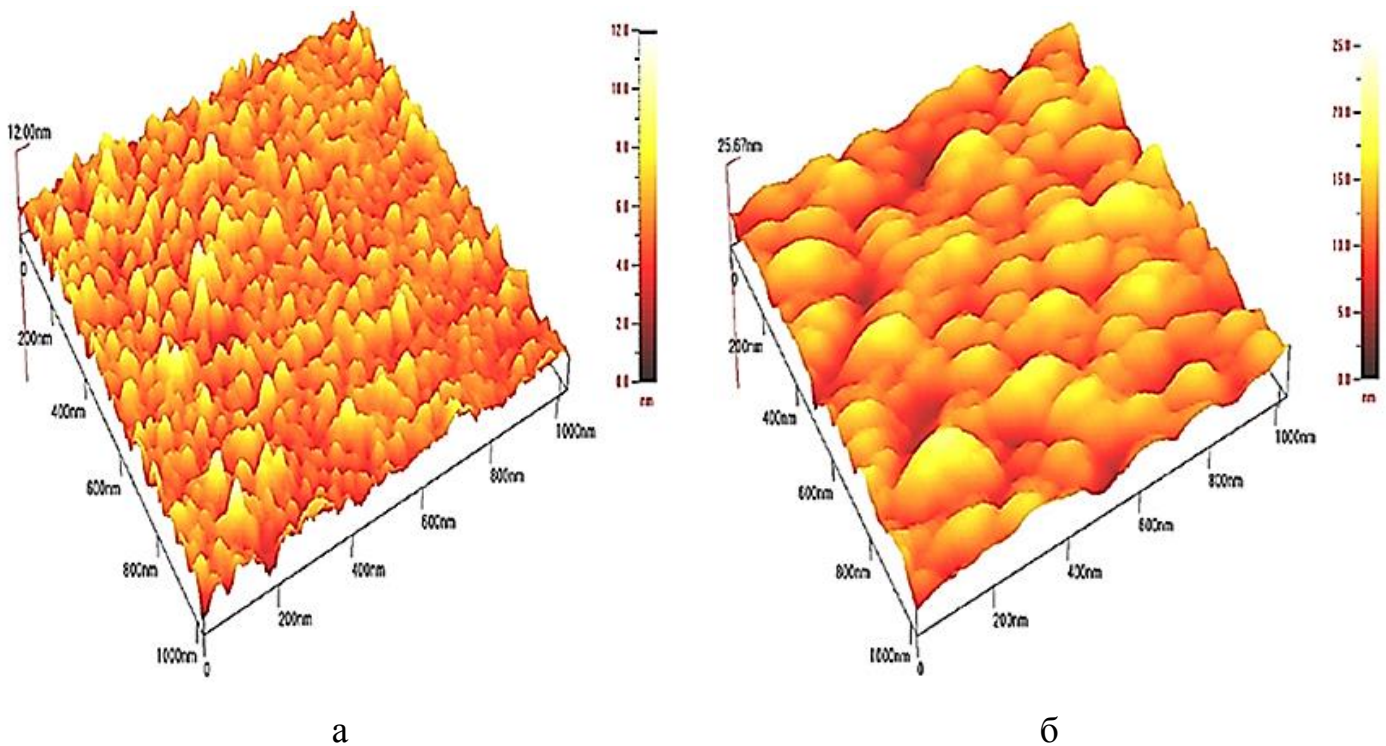


Рис.1.2. Морфологія поверхні ZnO, отримана методом АСМ: а) відпалена при 300К; б) відпалена при 500К [11].

АСМ-дослідження також показало, що розмір зерна збільшується при збільшенні температури відпалювання. Шорсткість плівок, відпалених при 300 і 500 К становить 1,5 нм і 2,5 нм відповідно, що свідчить про те, що шорсткість також зростає із збільшенням температури відпалювання [11].

Автори [12] провели дослідження морфології поверхні плівок ZnO за допомогою растрової електронної мікроскопії, умови отримання були схожі з авторами [11]. На рис.1.3. наведена морфологія поверхні.

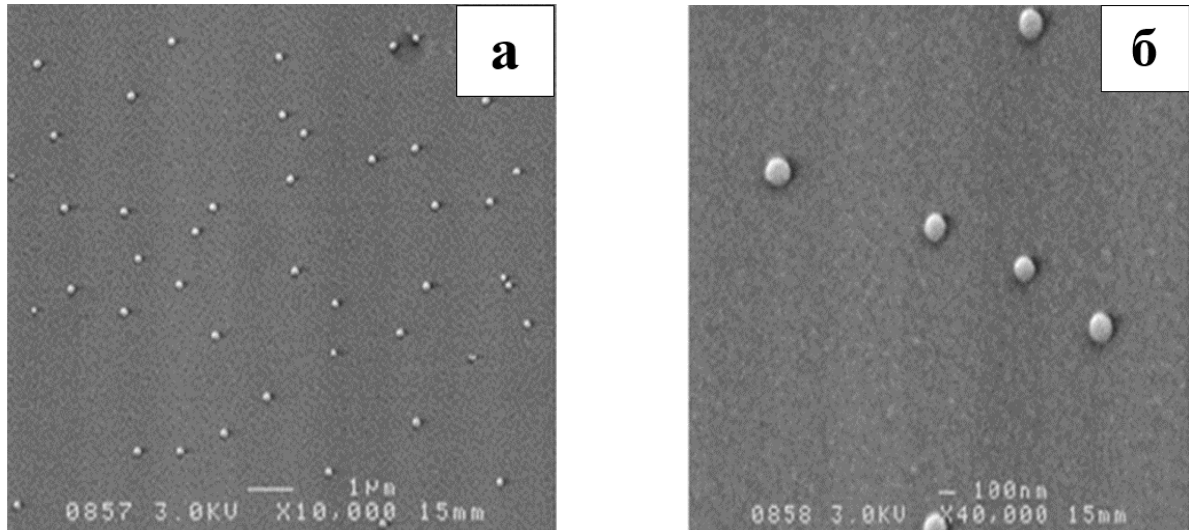


Рис.1.3. Растрово-електронне дослідження ZnO: а–збільшення 10000крат, б–40000крат[12]

Отже за даними наведеними в [12] можна сказати про те що дослідження РЕМ, що приведені н рис.1.3., показали, що ZnO плівки мають чітко визначену нанорозмірність зерна. Значне збільшення розміру зерна були отримані шляхом відпалювання зразків.

Для плівок ZnO, шляхом екстраполяції лінійної частини (рис.1.4.) була визначена ширина забороненої зони, було встановлено, що 2,67 еВ для плівки відпаленої при 500К, що дуже близько до табличної величини ширини забороненої зони ZnO (3,40 еВ) [24]. Збільшення ширини забороненої зони від 2,60 до 2,67 еВ може бути пов'язано з існуванням високих рівнів щільності всередині забороненої зони [25] і структурних змін, що викликають квантові ефекти в плівках ZnO зі зміною температури відпалювання [21-23]. Також авторами [12] було вказано, що розрахункові значення ширини забороненої

зони знаходяться в дозволених межах та є схожими з результатами при отримуванні плівок трафаретним друком (2.66 eV).

Більш детальні дослідження цих двох плівок [12] показало, що всі вони були майже стехіометричні і мали кубічну структуру з переважною орієнтацією вздовж площини (111). Якість кристалічної плівки покращується зі збільшенням температури відпалювання.

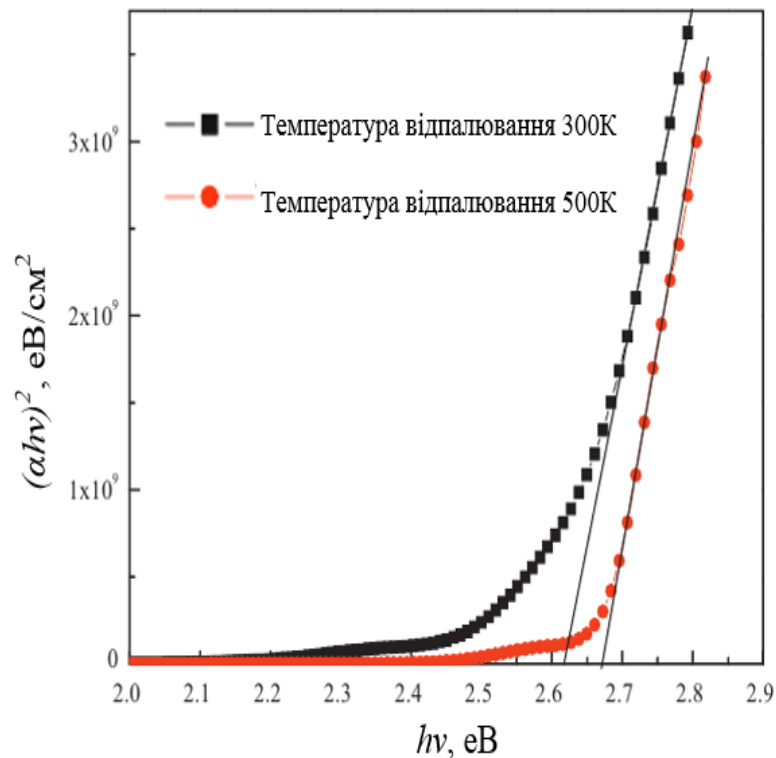


Рис.1.4. $(\alpha hv)^2 - hv$ залежності плівок ZnO при різних температурах відпалювання [5]

Оптичні дослідження показали, що значення ширини забороненої зони і показника заломлення зростає зі збільшенням температури відпалу. Електричний лінійний аналіз показав підвищення провідності плівки при збільшенні температури відпалювання. Також було показано що такі системи є корисними для проектування оптико-електронних приладів, оптичного покриття для інфрачервоних датчиків і буферного шару для сонячних елементів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Обладнання та методика одержання плівок Al:ZnO та ZnO

Плівки отримувались у вакуумній установці ВУП-5М при тиску залишкових газів не більше, ніж $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Па. Випаровування матеріалу проводилось методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі (КЗО). Перевагою даного методу нанесення є підтримка досить високого тиску пару компонентів сполуки, який суттєво перевищує тиск залишкових газів, що сприяє значному зменшенню забруднення та стехіометричності плівок.

Схема пристрою, що використовувалась приведена на рис.2.1.

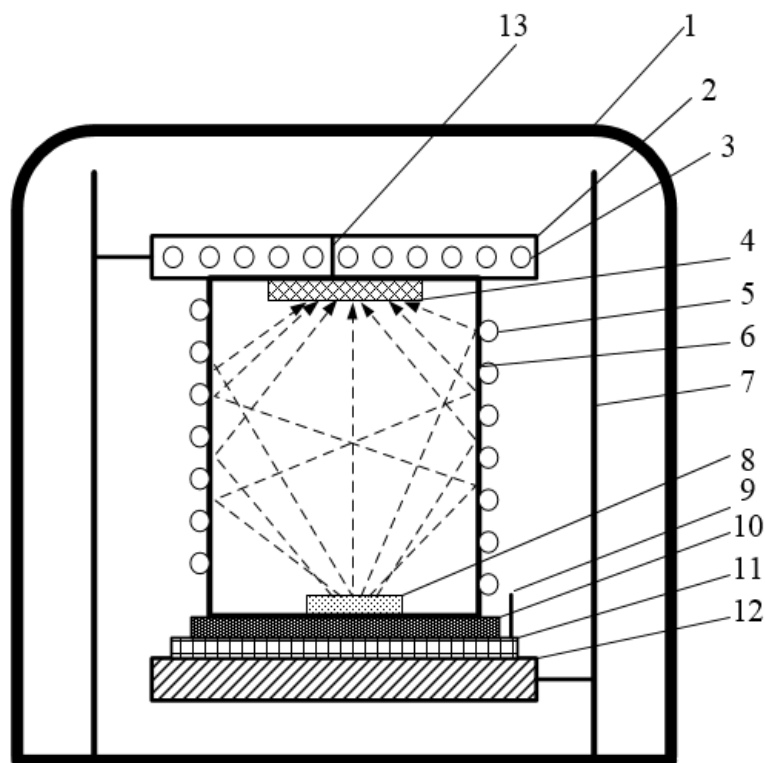


Рис.2.1. Схема пристрою для отримання плівок методом КЗО: 1 – робочий об'єм; 2 – тримач підкладки; 3 – нагрівач підкладки; 4 – підкладка; 5 – нагрівач стінок тигля; 6 – тигель КЗО; 7 – штатив; 8 – матеріал; 9 – термопара; 10 – металева стрічка; 11 – діелектрична основа; 12 – станина; 13 – термопара.

Суть даного методу отримання тонких плівок полягає у наступному: матеріал, який необхідно нанести, розташовують на металеву стрічку (Mo, W) (11), що закріплена на станині (12) через діелектричну ізоляцію (11), яка виконана зі слюди. При нагріванні випарника матеріал випаровується, але для запобігання осідання його на стінках тиглю (6), його підігрівають нагрівачами (5), таким чином матеріал осідає безпосередньо на підкладку (4), яка закріплена на тримачі (2), що може нагріватися термоелементами (3). Термопари (10) та (13) контролюють значення температур випарника та підкладки.

Плівки отримувалися за наступних фізико-технологічних умов: Al:ZnO температура випаровування $T_e=1173\text{K}$, температура підкладки $T_s=373-573\text{K}$; час випаровування $t=1\text{хв}$; ZnO $T_e=1073\text{K}$, $T_s=373-573\text{K}$; час випаровування $t=1\text{хв}$. Охолодження плівок проводилось у вакуумі. Матеріалом підкладки, на яку наносилося з'єднання, є оптично прозоре скло.

2.2. Морфологічні дослідження плівок ZnO

Морфологія поверхні плівок досліджувалася з використанням растрової електронної мікроскопії (РЕММА-103). Середній розмір зерен (D) в конденсатах знаходився методом Джефріса за формулою:

$$D = \frac{k}{\sqrt{\frac{S}{M^{-2}n}}} \quad (2.1)$$

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

Цей метод є універсальний для визначення середнього розміру зерна.

2.3. Методика дослідження оптичних властивостей плівок ZnO та Al:ZnO

Оптичні дослідження були виконані за допомогою спектрофотометра Helios Delta 9423 UVG 1002E, у діапазонах довжин хвиль ZnO та Al:ZnO – $\lambda=320-600\text{nm}$. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$.

Коефіцієнт поглинання матеріалу визначався методом оптичного пропускання і знаходиться за формулою [4]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1 - R^2) + ((1 - R)^4 + 4T^2 R^2)^{\frac{1}{2}}}{2TR^2} \right) \quad (2.2)$$

де d – товщина плівки; R – коефіцієнт відбиття; T – коефіцієнт пропускання світла.

За авторами [5], для визначення оптичної ширини забороненої E_g зони використовується наступне співвідношення [5]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_d)^m \quad (2.3)$$

де A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси заряду у матеріалі; E_g – ширина забороненої зони; α – коефіцієнт поглинання; $h\nu$ – енергія оптичних квантів m – показник ступеня, який визначається механізмом поглинання фотонів у напівпровіднику(так як матеріали є прямозонними)

За спектрами відбиття світла $R(\lambda)$ розраховується спектр заломлення $n(\lambda)$ та екстинції $k(\lambda)$ за формулами [4]:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.4)$$

де $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$

Розрахувавши спектральні залежності k , можна знайти залежність $n(\lambda)$ [4]:

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2} \quad (2.5)$$

За співвідношеннями (2.3) та (2.4) було розраховано значення k та n , для плівок Al:ZnO та ZnO, при різних довжинах хвиль випромінювання. З використанням цих двох значень визначалися реальна ε_1 та уявна ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок з використанням наступних співвідношень [5]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2.7)$$

де вирази (2.5) та (2.6) задовольняють умову $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (n + ik)^2$.

Розрахунок проводився за допомогою сучасного програмного забезпечення, а саме: MathLab; Maple 7.0.

РОЗДІЛ 3

МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК Al:ZnO ТА ZnO

3.1. Морфологія поверхні

За даними літературних джерел було встановлено, що морфологія поверхні, структурні, та оптичні властивості плівок селенідів цинку визначаються фізико-технологічними умовами їх нанесення, а саме, від температури конденсації T_s та випарування T_e .

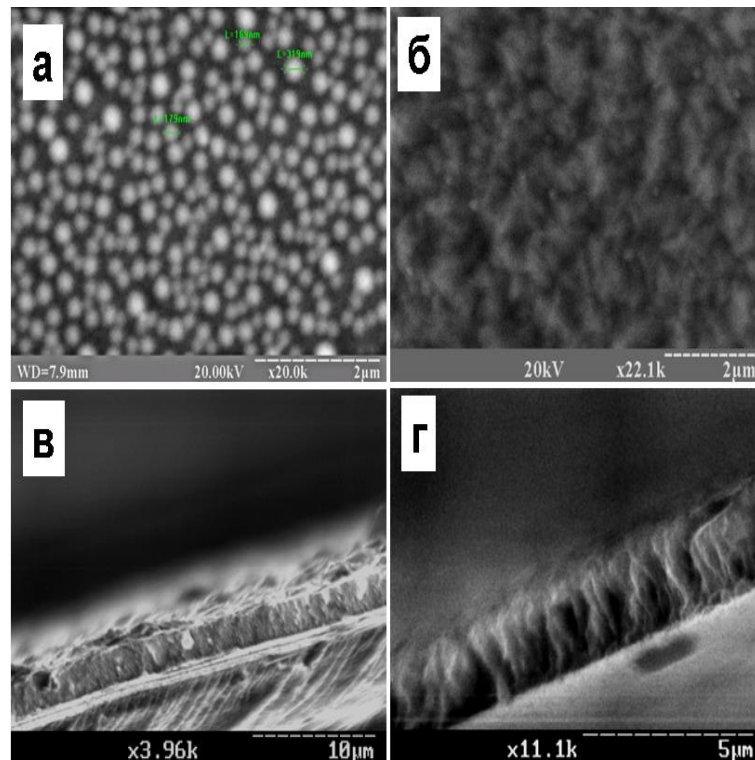


Рис.3.1. Морфологія поверхні плівок ZnO (а,б) та їх фрактограми (в,г). Температура конденсації T_s , К: а,в – 373; б,г – 573.

На рис.3.1. приведено морфологію поверхні та фрактограми отриманих плівок ZnO, методом КЗО при температурі конденсації T_s , К: а,б – 373К; б,г – 573К.

Механізм росту плівок відбувався поступовим утворенням мілкокристалічного перехідного шару з подальшим розростанням, паралельно підкладці, кристалітів. Середній розмір кристалітів складав 0,01-0,02 мкм (рис. 3.1).

Як видно з рис.3.1 плівки ZnO має незначний розмір зерна, це може бути пояснено високою температурою плавлення матеріалу (1797 К) [26]. При температурах конденсації $T_s < 373$ К та $T_s < 573$ К плівки росли за пошаровим механізмом, утворюючи дрібнодисперсну структуру, а кристаліти розташовувалися один над одним. Середній розмір зерна ZnO становить 1-1,5мкм за даних умов отримання. Про це свідчать отримані фрактограми (рис.3.1).

3.2. Оптичні характеристики плівок Al:ZnO та ZnO

Сучасні вимоги до приладів оптоелектроніки та геліонергетики вимагають дослідження та аналізу спектральних залежностей, коефіцієнтів відбиття, пропускання та поглинання. конденсатів, отриманих методом термічного випарування у КЗО.

Типові спектри пропускання плівок оксиду цинку, що були осаджені на скляні підкладки при різних умовах отримання, наведені на рис. 3.2.

Як видно з рис.3.2., при значенні довжині хвилі, яка відповідає червоній межі фотоефекту (ZnO – $\lambda=430$ нм), дослідні зразки мали значний коефіцієнт пропускання світла.

Для Al:ZnO він складав – $T=80-85\%$; ZnO – $T=65-70\%$. Така різниця обумовлена різними температурами осадження та тим що в першому випадку впроваджена домішка Al. Найбільший коефіцієнт пропускання мають конденсати з температурою осадження 573 К.

В подальшому значення коефіцієнта пропускання було використано для розрахунку оптичної густини шарів, що і приведено на рис.3.3.

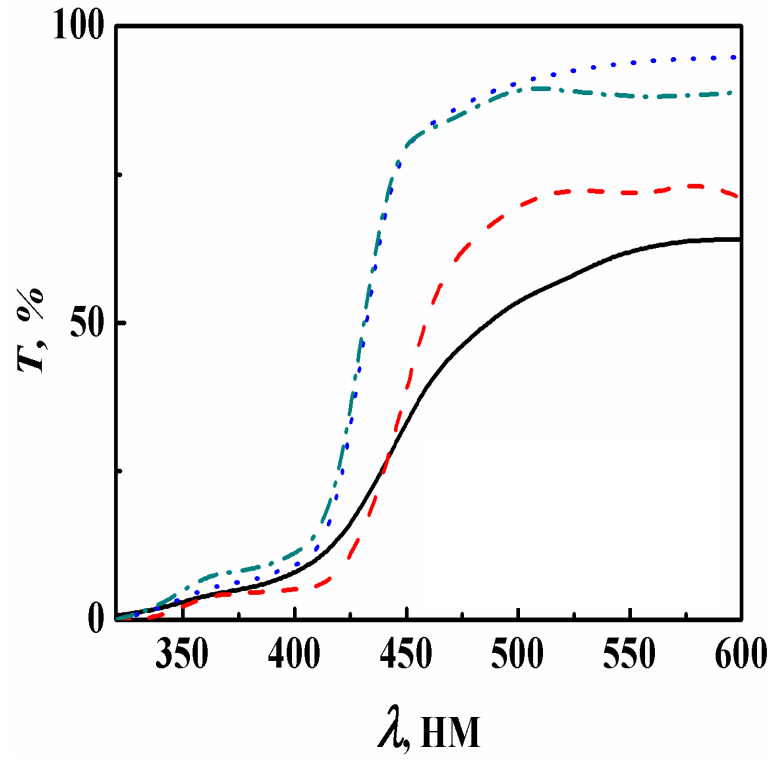


Рис.3.2. Спектри пропускання плівок Al:ZnO та ZnO отриманих при різних режимах конденсації

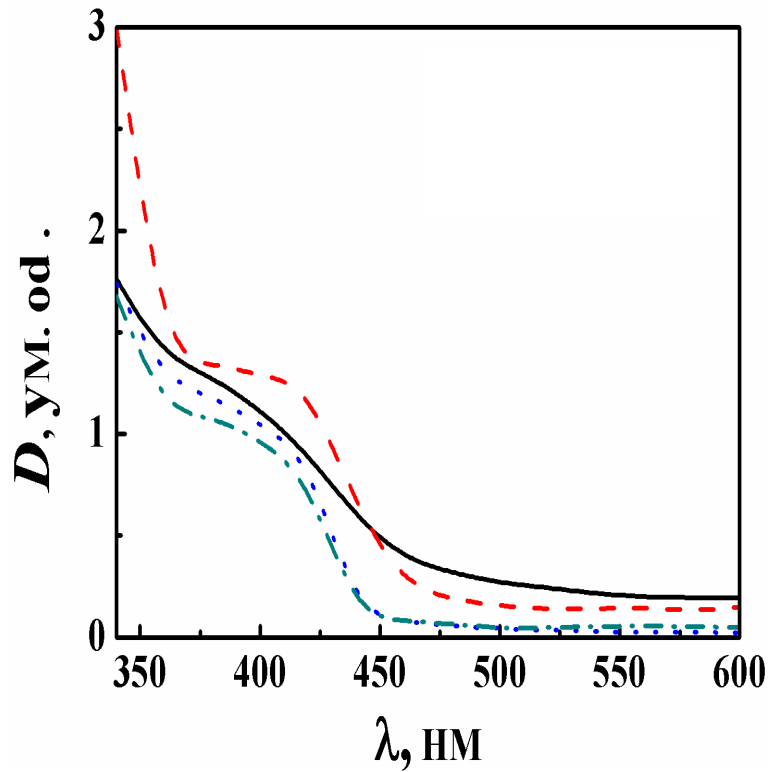


Рис. 3.3. Залежності оптичної густини від довжини хвилі в плівках Al:ZnO та ZnO при різних режимах конденсації

На рис.3.4. встановлено, що коефіцієнт відбивання від плівок Al:ZnO сягав значення $R = 14\%$, ZnO – $R = 22\%$. Причому зі збільшенням температури підкладки коефіцієнт відбивання змінює значення, що пояснюється структурою поверхні зразків.

Низьке значення R у широкому діапазоні довжин хвиль свідчить про гарну оптичну якість зразків, відповідно перспективу використання у якості антиблікового пориття у SE.

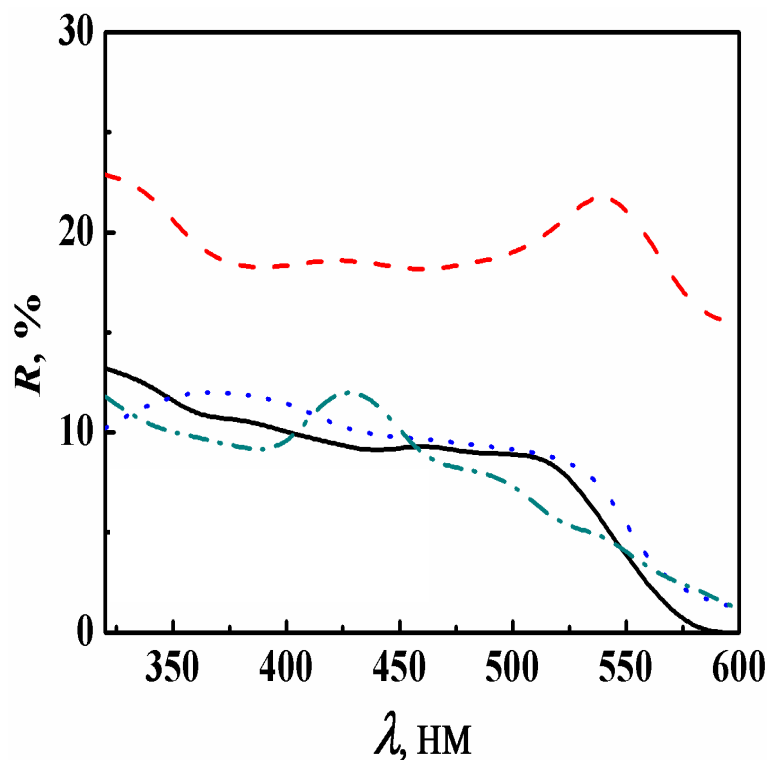


Рис. 3.4. Спектри відбиття в плівках Al:ZnO та ZnO при різних режимах конденсації

Широко знайшли своє застосування ZnO у якості віконного шару, тому є необхідним розглянемо поглинальні властивості, що приведені на рис.3.5. детальніше.

В результаті було знайдено, що коефіцієнт поглинання даних плівок в області енергій випромінювання, яке перевищує оптичну ширину забороненої зони, досягає значення $\alpha = (4.73 \cdot 10^4 \dots 8.15 \cdot 10^4) \text{см}^{-1}$. Можна сказати, проте що

даний матеріал має здатність поглинати досить велику кількість випромінення, тобто присутнє мале відбивання та розсіювання світлового потоку на поверхні.

Розрахунок залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ дав результат з лінійними ділянками, екстраполяція яких дає можливість визначати оптичну ширину забороненої зони матеріалу. Результат екстраполяції приведені на рис.3.6.

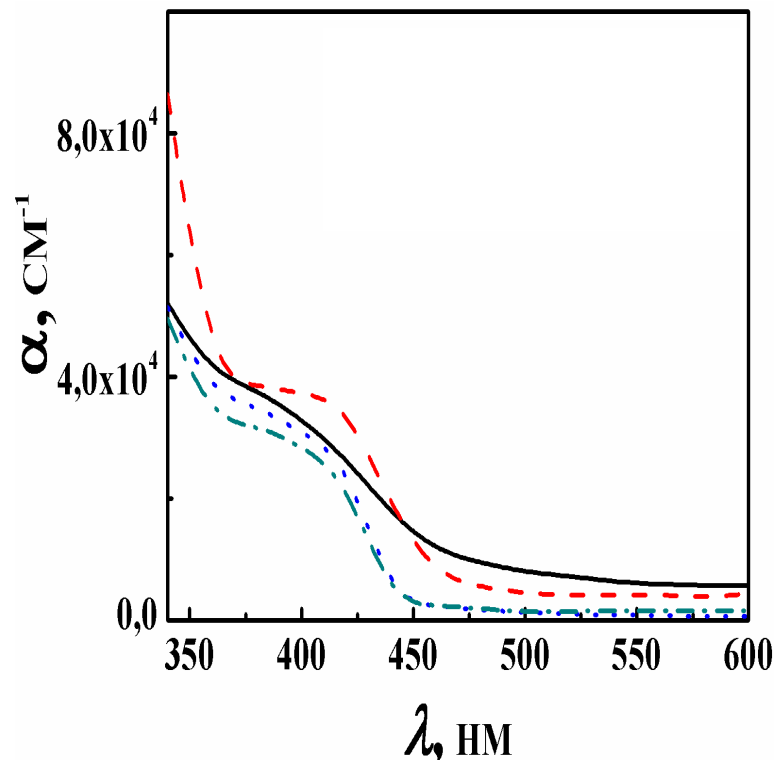


Рис. 3.5. Спектр поглинання в плівках Al:ZnO та ZnO при різних режимах конденсації.

Визначені значення ширини забороненої забороненої зони Al:ZnO $E_{g1} = 2,68-2,70$ eV та ZnO $E_{g1} = 2,63-2,65$ eV вказують на присутність в таких шарах яскравої текстури.

Варіювання величини ширини забороненої зони, можливо пояснити тим, що при різній температурі осадження відбувались відмінні один від одного механізми росту плівок Al:ZnO та ZnO.

Значення коефіцієнту заломлення Al:ZnO та ZnO при різних режимах конденсації змінюються в інтервалі $n=1,88-2,30$. Результат дослідження цього параметру приведений на рис.3.7.

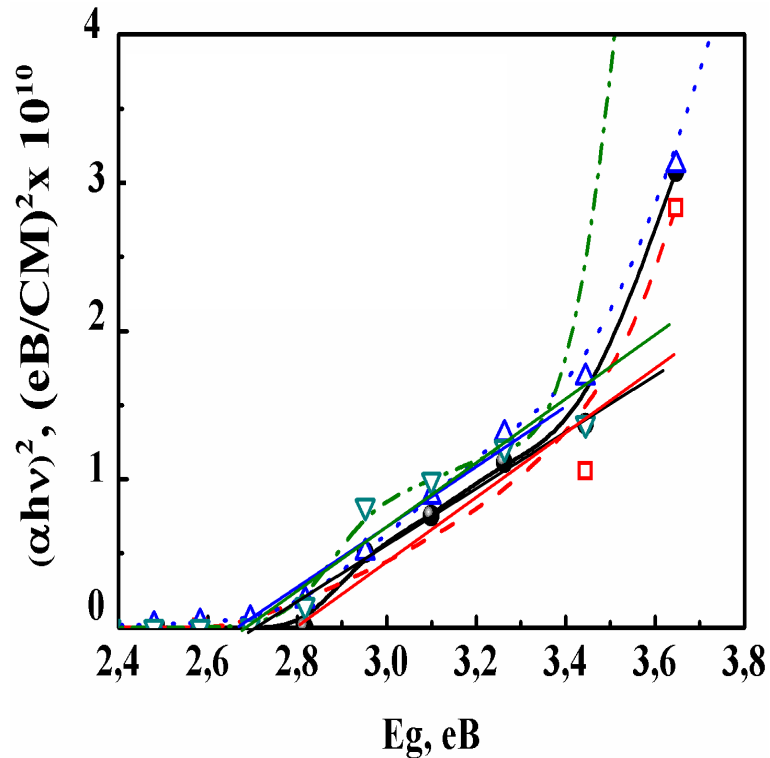


Рис. 3.6. $(\alpha hv)^2 - hv$ залежності в плівках ZnO:Eu та ZnO при різних режимах конденсації.

Значення коефіцієнта екстинції, ослаблення приведенного на рис.3.8., були значно меншими за коефіцієнт заломлення і змінювалися у досить малих межах.

За отриманими значеннями коефіцієнтів заломлення та екстинції розраховуються за формулами, наведеними у розділі 2, реальна ϵ_1 та уявна ϵ_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок Al:ZnO та ZnO при різних режимах конденсації. Спектральні залежності цих параметрів представлені на рис. 3.9. та на рис.3.10.

Точність визначення даної величини методом екстраполяції отриманих графіків складала 0,01 eV, відповідає довідниковим значенням.

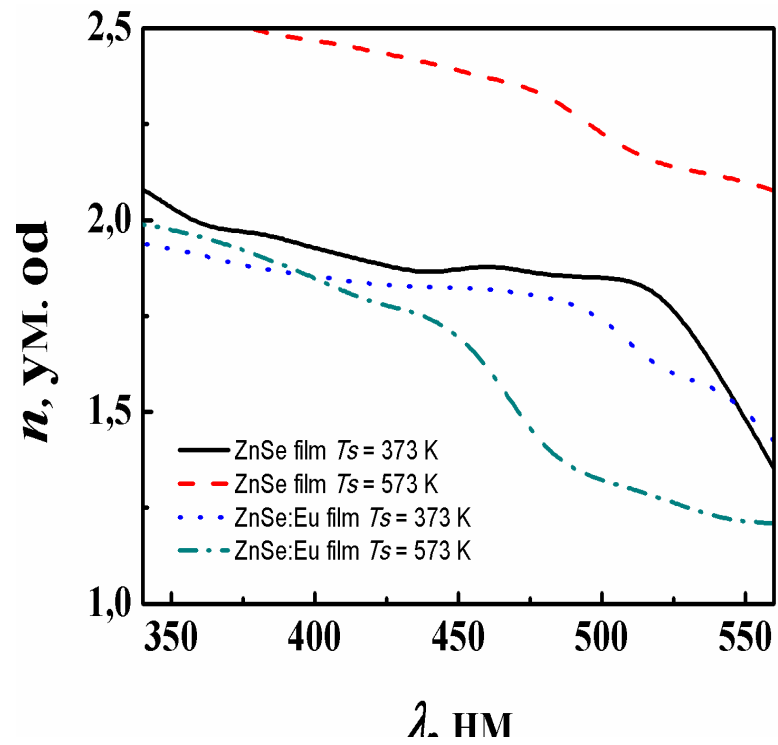


Рис.3.7. Спектральні розподіли коефіцієнтів заломлення в плівках ZnO:Eu та ZnO при різних режимах конденсації

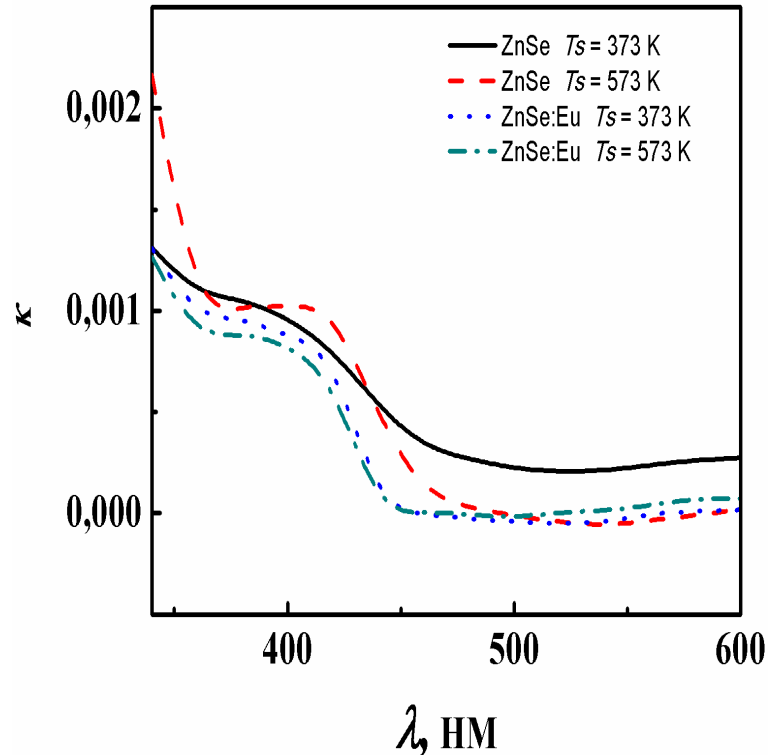


Рис.3.8. Спектральні розподіли коефіцієнтів екстинції в плівках ZnO:Eu та ZnO при різних режимах конденсації

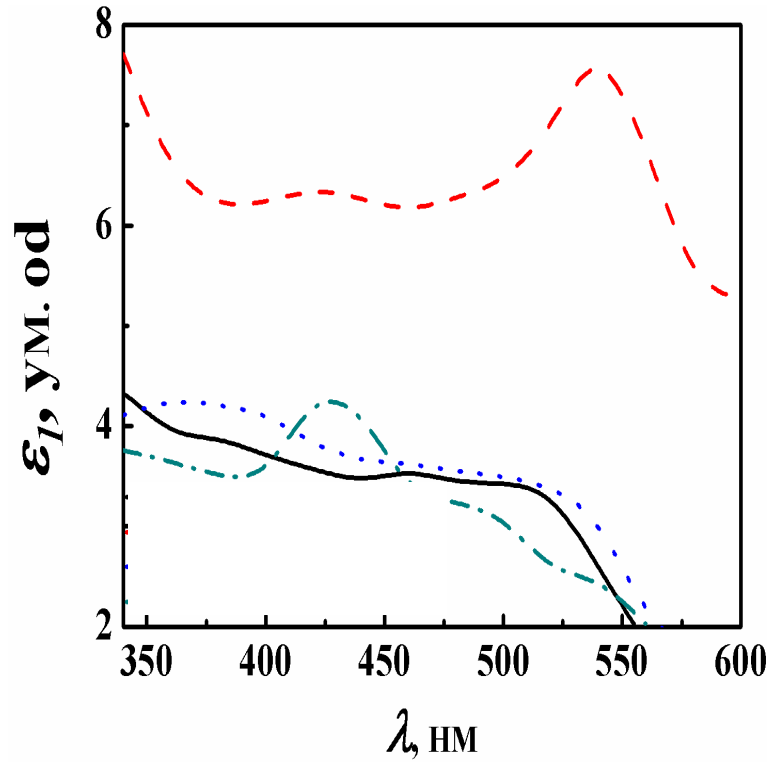


Рис.3.9. Спектральний розподіл реальної частини діелектричної сталої в плівках Al:ZnO та ZnO при різних режимах конденсації

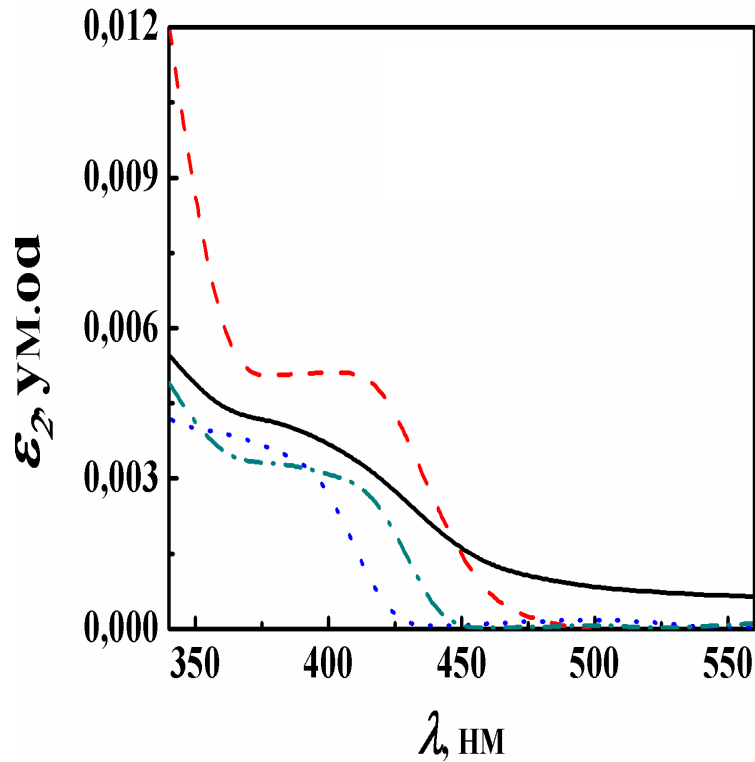


Рис.3.10. Спектральний розподіл уявної частини діелектричної сталої в плівок Al:ZnO та ZnO при різних режимах конденсації

За отриманими даними розрахунку оптичних констант можливо зробити висновок про те, що зміна величини оптичної діелектричної сталої є схожою за характером зміни констант $k(\lambda)$ та $n(\lambda)$, певні піки присутні при деяких довжинах хвиль, можна пов'язати з незначною нерівністю досліджуваної поверхні плівки.

Значення оптичних коефіцієнтів та констант (E_g , n , k , ε_1 та ε_2) для плівок селенідів цинку, розраховані при довжині хвилі $\lambda = 500$ нм, систематизовані у таблиці. 3.1.

Таблиця 3.1

Оптичні характеристики плівок ZnO:Eu та ZnO при довжині хвилі 500 нм

Плівка	T_s K	T , %	R , %	α , cm^{-1}	E_g eV	D	n	k	ε_1	ε_2
ZnO	373	54.0	8.94	7.89×10^3	2.70	0.27	1.85	2.21×10^{-4}	3.43	8.2×10^{-4}
ZnO	573	70.0	18.84	4.46×10^3	2.68	0.16	2.53	1.14×10^{-5}	6.42	6.0×10^{-4}
Al:ZnO	373	90.6	9.20	1.27×10^3	2.72	0.04	1.87	4.30×10^{-5}	3.49	1.6×10^{-4}
Al:ZnO	573	89.8	7.60	1.38×10^3	2.78	0.05	1.76	2.25×10^{-5}	3.10	8.0×10^{-4}

Таким чином, плівки отримані методом термічного випарування у КЗО, завдяки високим значенням оптичних констант в широкому діапазоні довжин хвиль вони мають перспективу застосування в якості віконних шарів ГП СЕ або як складові елементи приладів оптоелектроніки та геліоенергетики.

ВИСНОВКИ

1. У результаті огляду літературних джерел, було встановлено що дана тема є актуальною, але напрацювання в отриманні плівок методом вакуумного термічного випаровування в КЗО є мало дослідженими.

2. Були отримані плівки методом термічного випаровування у КЗО в залежності від різних фізико-технологічних умов отримання

3. Дослідження морфології поверхні і фрактограми показали, що середній розмір зерна суттєво залежить від товщини плівок та їх температури осадження; при збільшенні температури підкладки механізм росту плівок змінювався з пошарового на стовпчастий з відповідним збільшенням середнього розміру зерна матеріалу.

4. Дослідження оптичних властивостей конденсатів показали, що легування плівок селеніду цинку європієм призводить до збільшення рівня оптичного пропускання до 90%; та незначного збільшення значення оптичної ширини забороненої зони (до 2,78 eV), такі дані свідчать про перспективу використання плівок Al:ZnO в якості віконних шарів високоефективних фотоперетворювачів та геліоенергетиці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Adachi S. Properties of group –IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi – Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.– 387 p.
2. Ryzhikov V. Radiation-induced changes in dielectric and photoelectric properties of AІІВVI crystals / V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, O. Chugai [et al] // Functional Materials. – 2004. – V. 11, № 3. – P. 567 – 570. 136.
3. Yoshino K. Optical characterization of native defects in ZnO substrate / K. Yoshino, H. Mikami, K. Imai [et al] // Phys. B. – 2001. –V. 302 – 303. – P. 299 – 306
4. Ivashchenko M.M. Structural and optical characteristics of CdSe and ZnO films on non-oriented substrates / M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, N.M. Opanasyuk [et al] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2011. – V. 14, № 2. – P. 157 – 163.
5. Bacaksiz E. The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal-evaporated ZnO thin films / E. Bacaksiz, S. Aksu, I. Polat [et al] // J. Alloy. Compd. – 2009. – V. 487. – P. 280 – 285.
6. Ryzhikov V.D. Absolute light yield of ZnO(Te) and ZnO(Te, O) scintillators / V. Ryzhikov, N. Starzhynskiy, K. Katrunov [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, №1. – P. 135 – 138.
7. Ryzhikov V.D. Effect of isovalent dopands upon spectral-kinetic characteristics of ZnO crystals / V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy, L.P. Gal'chinetskiy [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 1. – P. 139 – 142.
8. Ryzhikov V. Luminescence of ZnO based scintillation crystals under selection excitation / V. Ryzhikov, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 4. – P. 631 – 635.
9. Ryzhikov V. Effects of annealing in zinc-vapor upon the electron spectrum formation of ZnO(Te)-based scintillators / V. Ryzhikov, N.

Starzhinskiy, K. Katrunov [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 1. – P. 143 – 145.

10. Castiblanco R. Determination of the optical properties of ZnO thin films using the transfer matrix method / R. Castiblanco, J. Vargas, J.Morales [et al] // J. Phys. Conf. Ser. – 2014. – V. 480. – P. 012025-1-012025-6.

11. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники АІІВVI и их применение / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113, № 1. – С. 129 – 155.

12. Soundeswaran S. Growth of ZnO thin films by electrocrystallization technique / S. Soundeswaran, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran [et al] // Mater. Chem. Phys. – 2003. – V. 82. – P. 268 – 272.

13. Chandramohan R. Preparation and characterization of electrosynthesized zinc selenide thin films/ R. Chandramohan, T. Mahalingam, J.P. Chu [et al] // J. Mater. Electrochem. Syst. – 2005. – V. 8. – P. 143 – 148.

14. Klochko N.P. Characteristics of the structure, composition and properties of electrodeposited zinc selenide films / N.P. Klochko, S.N. Grigorov, V.P. Kopach [et al] // Functional Materials. – 2006. – V. 13, № 3. – P. 393 – 396. 47

15. Khlyap G. New heterostructures n-PbS/n-ZnO: long-term stability of electrical characteristics / G. Khlyap, M. Andrukhiv // Cryst. Res. Technol. – 1999. – V. 34, № 5-6. – P. 751 – 756. 147 48.

16. Kassim A. Composition, morphology and optical characterization of chemical bath deposited ZnO thin films / A. Kassim, H.S. Min, T.W. Tee [et al] // Eur. J. Appl. Sci. – 2011. – V. 3, № 3. – P. 75 – 80.

17. Li H. Growth and characterizations of bulk ZnO single crystal by chemical vapor transport / H. Li, W. Jie // J. Crystal Growth. – 2003. – V. 257. – P. 110 -115.