

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Фотолюмінесценція у напівпровідникових плівках селеніду кадмію

Здобувача групи ЕІз-91к

(шифр групи)

Білана Владислава Юрійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Владислав БІЛАН

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник Викладач к.ф.-м.н., Максим ІВАЩЕНКО

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Селенід кадмію (CdSe) має перспективу масового застосування 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 кристалічної 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 конденсатів селеніду кадмію, таких як, наприклад, температура випарника, на конденсатівні, та люмінесцентні характеристики.

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

Предметом дослідження є конденсатівні та фотолюмінесцентні властивості конденсатів селеніду кадмію.

Робота викладена на 25 сторінках, у тому числі включає 12 рисунків, 5 таблиць, список цитованої літератури із 18 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: CdSe, Фотоперетворювач, Фотолюмінесценція, Кристалічна ґратка.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАТІВ CDSE	5
1.1. Основні фізичні властивості та їх застосування.....	5
1.2. Конденсативні властивості конденсатів CdSe	7
1.3. Приладові конденсативи на основі з'єднання CdSe.....	11
РОЗДІЛ 2.МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	12
2.1. Обладнання та методика одержання конденсатів CdSe.....	10
2.2. Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції	14
РОЗДІЛ 3.РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	16
3.1. Морфологія поверххні зразків.....	16
3.2. Обробка спектрів фотолюмінесценції зразків.....	17
ВИСНОВКИ	23
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	24

ВСТУП

Одним із шляхів подолання глобальної енергетичної кризи є масове використання наземних фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії [1].

На даний час найпоширенішими сонячними елементами, що використовуються, є такі, які базуються на кремнієвих технологіях [3]. Альтернативою їм є тонкоплівкові гетероперехідні ФЕП на основі прямозонних напівпровідників. Тонкі плівкові фотоелектричні батареї досягли комерційної зрілості та надзвичайної високої ефективності, що робить їх конкурентоспроможними навіть за допомогою дешевих китайських кристалічних кремнієвих модулів. Однак деякі проблеми (пов'язані з наявністю токсичних та / або рідкісних елементів) все ще обмежують їх ринкову дифузію. З цієї причини були введені нові тонкоплівкові матеріали, такі як $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Дослідження так званих фотоелектричних елементів "наступного покоління" зосереджені на розробці економних, чистих джерел енергії. Одними з найбільш досліджених архітектур є сенсibilізовані [4], сенсibilізовані фотоелектричні елементи органічні та напівпровідникові матеріали. Незважаючи на отримані обнадійливі результати, все ще існують численні перешкоди, такі як відсутність довготривалої стабільності фотоелектричних елементів [5], неефективне завантаження барвників або квантових точок (КТ) як сенсibilізаторів [6,7], втрати носіїв за допомогою процесів хаотичної рекомбінації [8], неефективне вирівнювання смуги між матеріалами [9] і т.д., які потребують рішення для створення високоефективних, стабілізованих та дешевих фотоелектричних пристроїв.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАТІВ CdSe

1.1. Основні фізичні властивості та їх застосування

Селенід кадмію є типовим представником сполук групи II-VI. Вони є прямозонними напів-провідниками з шириною забороненої зони $E_g = 1,70$ eВ 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 термо-динамічної рівноваги селенід кадмію кристалізується у гексагональній конденсативі вюрциту. Період ґратки стабільної фази з'єднання є: 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 конденсативу з віссю c , орієнтованою за нормаллю до поверхні підкладки [3]. Однак, відомо декілька робіт [4-5], де полікристалічні Конденсати CdSe мали кубічну конденсативу [13].

Моно-кристали селеніду кадмію зазвичай мають гексагональну конденсативу. 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].

Електро-фізичні властивості матеріалу визначаються параметрами та конфігурацією їх ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ.

Таблиця 1.1.

Основні властивості CdSe [2]

Характеристика	Матеріал
Параметри кристалічної ґратки (сфалерит)	
Стала ґратки a , нм	0,608
Густина ρ_0 , кг/м ³	$5,80 \cdot 10^3$
Симетрія	–
Параметри кристалічної ґратки (вюрцит)	
Стала ґратки a , нм	0,430
Стала ґратки c , нм	0,702
Густина ρ_0 , кг/м ³	$5,7 \cdot 10^3$
Симетрія	F43
Електрофізичні властивості	
Ширина ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ E_g , еВ	1,70
Температурна залежність ширини ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ 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 $\alpha_0, 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	4,65
Модуль Юнга $E_G, 10^6 \text{ Н/см}^2$	10,20
Коефіцієнт заломлення n	2,50
Електронна спорідненість χ , еВ	4,95

1.2 Конденсатівні властивості конденсатів CdSe

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

Звичайно, Конденсати CdSe мають гексагональну конденсатіву з текстурою росту [002] [8], однак, у [9] були отримані шари, які мали кубічну конденсатіву. 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 Конденсати 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 конденсатіву [9].

При конденсації на орієнтовані підкладки фазовий стан конденсатів може визначатися кристалічною конденсатівою підкладки. Так, в роботі [3] при нанесенні конденсатів CdSe на підкладку з GaAs, що має кубічну конденсатіву, осаджені шари також мали кубічну конденсатіву з текстурою росту [200]. Даний ефект автори пояснюють епітаксіальним ростом конденсатів [9].

Розмір зерен полікристалічних вакуумних конденсатів CdSe звичайно змінюється від 7,7 – 17,5 нм [5] до 0,3 мкм [3]. Він визначається товщиною конденсатів та режимами їх нанесення [4].

Деякі результати дослідження субконденсатівних особливостей конденсатів 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 конденсатів приводить до зміни фазового складу конденсатів від кубічного до гексагонального [13].

Таблиця 1.2

Конденсатівні характеристики конденсатів CdSe, отриманих методом вакуумним термічним випаруванням [9]

Характеристика конденсатів	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 субконденсативи конденсатів CdSe, такі як: розмір ОКР (L), рівень мікродеформацій (ε), густина дислокацій (ρ). Ці результати узагальнені у таблиці 1.3 [3].

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

Конденсативні характеристики конденсатів CdSe, отриманих вакуумним термічним випаруванням [9]

T_s , К	$T_{відн}$, К	2θ , град	hkl	a , нм	a_{corr} , нм	L , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{13}$, ліній/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 субконденсативи конденсатів 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 мікрореформацій, 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 Конденсати $d = (200-320)$ нм, розмір ОКР змінюється в інтервалі від 160 до 513 нм. Рівень мікрореформацій 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 Конденсати, 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 конденсатів 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, метало-органічне 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 конденсатів 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 Конденсати. Епітаксіальні Конденсати, 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 конденсатів при високих температурах матеріал підкладки повинен бути узгодженим за коефіцієнтом лінійного розширення з матеріалом Конденсати [13].

Для отримання полікристалічних конденсатів 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 Конденсати 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 конденсативи на основі з'єднання CdSe

Зростаючий інтерес до сполук II-VI 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 конденсативів $p\text{-ZnTe} - n\text{-ZnSe}(\text{Te})$ та $n\text{-CdSe} - p\text{-ZnTe} - \text{ZnSe}(\text{Te})$ [11]. У таких системах сцинтилятором виступає монокристал $\text{ZnSe}(\text{Te})$, а гетероперехід виконаний у вигляді плівкової конденсативи. Особливістю даних конденсативів 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 області спектру [6]. Цей матеріал має оптимальну ширину ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ для використання як перший елемент тандемних фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії разом з СЕ на основі шарів CIGS (другий елемент перетворювача) [13].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Обладнання та методика одержання конденсатів CdSe

Конденсати 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 конденсативою та низьким рівнем мікро- і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у КЗО. Даний метод дозволяє наносити конденсативно досконалі Конденсати 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 конденсатів атомами цих газів [9].

Схема пристрою, що використовувався для отримання конденсатів 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 конденсатів 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

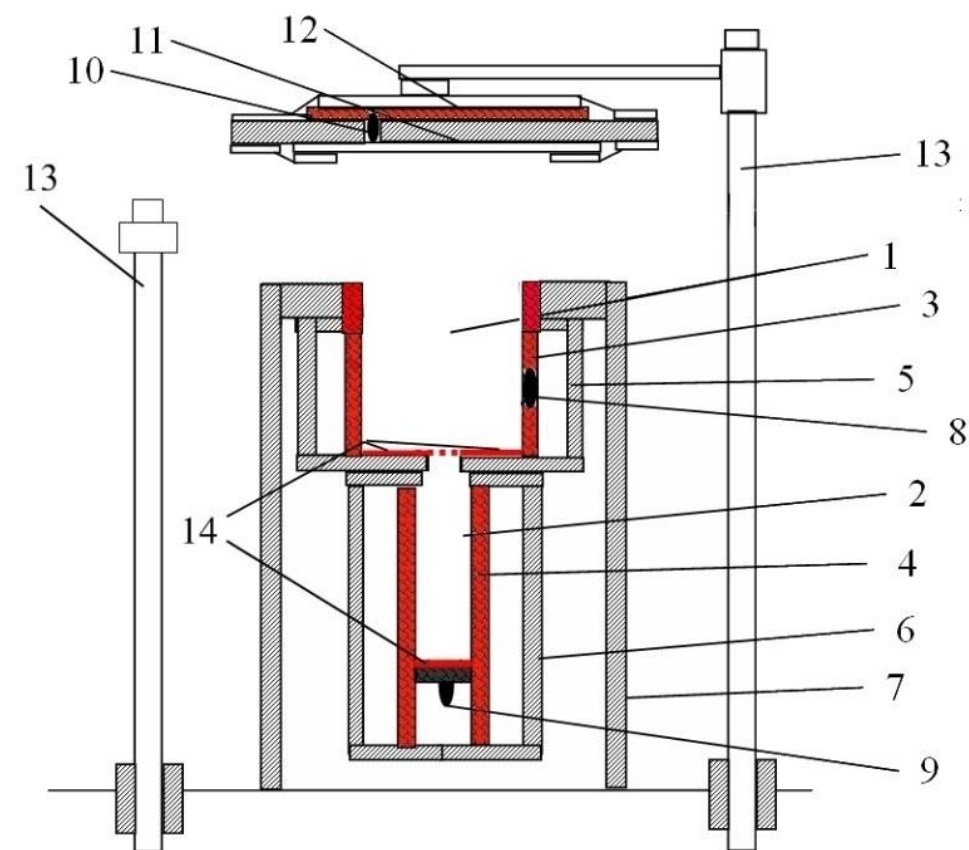


Рис. 2.1. Схема пристрою для синтезу конденсатів CdSe у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівачі стінок; 5-7 – теплові екрани; 8-10 – термопари; 11 – підкладка; 12 – нагрівник підкладки; 13 – штативи; 14 – нагрівальні елементи випарника [9].

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 конденсатів був використаний одно каналний ПД-регулятор «ОВЕН ТРМ-10» [9].

Конденсати халькогенідів кадмію і цинку отримувалися за наступних умов: $T_e = 973$ К; $T_s = 373-873$ К; час випарування $t = 7-10$ хв. Охолодження конденсатів до кімнатної температури здійснювалось у вакуумі. Нанесення конденсатів 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 з'єднання, на яку методом термічного випарування з використанням змінних масок наносилися контакти. Як матеріал омичного контакту до n -CdSe використовувався індій [9].

2.2 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції

Низькотемпературні дослідження плівок селеніду кадмію при $T = 4,7$ К, спектрів фотолюмінесценції в спектральній області 350-850 нм проводилися з використанням світлосильного спектрометра СДЛ-1 при збудженні аргоновим лазером ($\lambda = 488,8$ нм), а також гелієвого кріостату, забезпеченого системою регулювання і підтримання температури «УТРЕКС» [9].

При інтерпретації спектрів ФЛ вважалося, що випромінювання виникало в результаті переходу електронів з зони провідності чи мілких донорних рівнів на акцепторні рівні та глибокі локалізовані центри у ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ матеріалу. Тоді енергії активації відповідних процесів можуть бути визначені з використанням виразу

$$\Delta E = h\nu = E_g - E_i = E_g - (E_a + E_d), \quad (2.1)$$

де E_a , E_d - енергії залягання донорних і акцепторних рівнів у ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ матеріалу.

Дослідження раманівської спектроскопії проводились за допомогою спектрофотометра TRIAX 550 (1800 зміщень/мм) при кімнатній температурі (297 К). В якості джерела випромінювання використовувався лазер на основі кадмію-гелію, довжина хвилі якого складала 441,6 нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем слугував рідкий водень. Спектр кожної отриманої конденсати вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Детальна схема установки для дослідження спектру раманівського розсіювання показана на рисунку 2.2.

Довгохвильові фільтри використовувалися для відсікання спектру релеївського розсіювання світла.

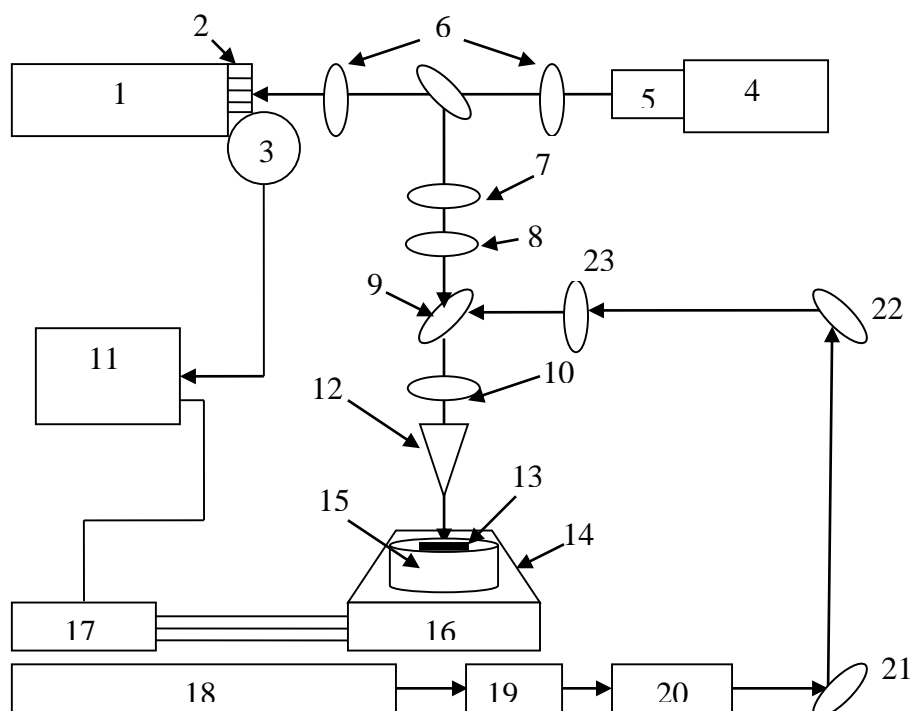


Рис. 2.2. Схема дослідження спектру раманівського розсіювання з використанням He/Ne лазера: 1 – спектрометр; 2 – крайовий фільтр; 3 – детектор раманівського спектру; 4 – уловлююча камера; 5 – лінзи збільшення; 6 – система призми; 7, 10 – $\lambda/2$ - пластина; 8 – аналізатор; 9 – світлорозподільник; 11 – зовнішній реєстратор; 12 – об’єктивна лінза; 13 – досліджуваний зразок; 14 – фіксатор висоти зразка; 15 – мікродвигун для обертання зразка за двома площинами; 16 – фіксатор положення зразка в X-Y – площинах; 17 – контроллер руху; 18 – система випромінювання (лазер); 19 – монохроматор; 20 – просторовий фільтр; 21, 22 – призми, 23 – поляризатор [9].

Для більш точного визначення положення раманівських піків в подальшому застосовувалося диференціювання функції інтенсивність-раманівське зміщення.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Морфологія поверхні зразків

В результаті досліджень встановлено, що рост конденсатів CdSe відбувається аналогічно росту конденсатів інших халькогенідів [10]. При низьких температурах підкладки ($T_s < 573$ К) Конденсати були дрібнокристалічними з розміром зерна що не перевищував $d = (0,3 - 1)$ мкм (рис. 3.1 а,б) [9].

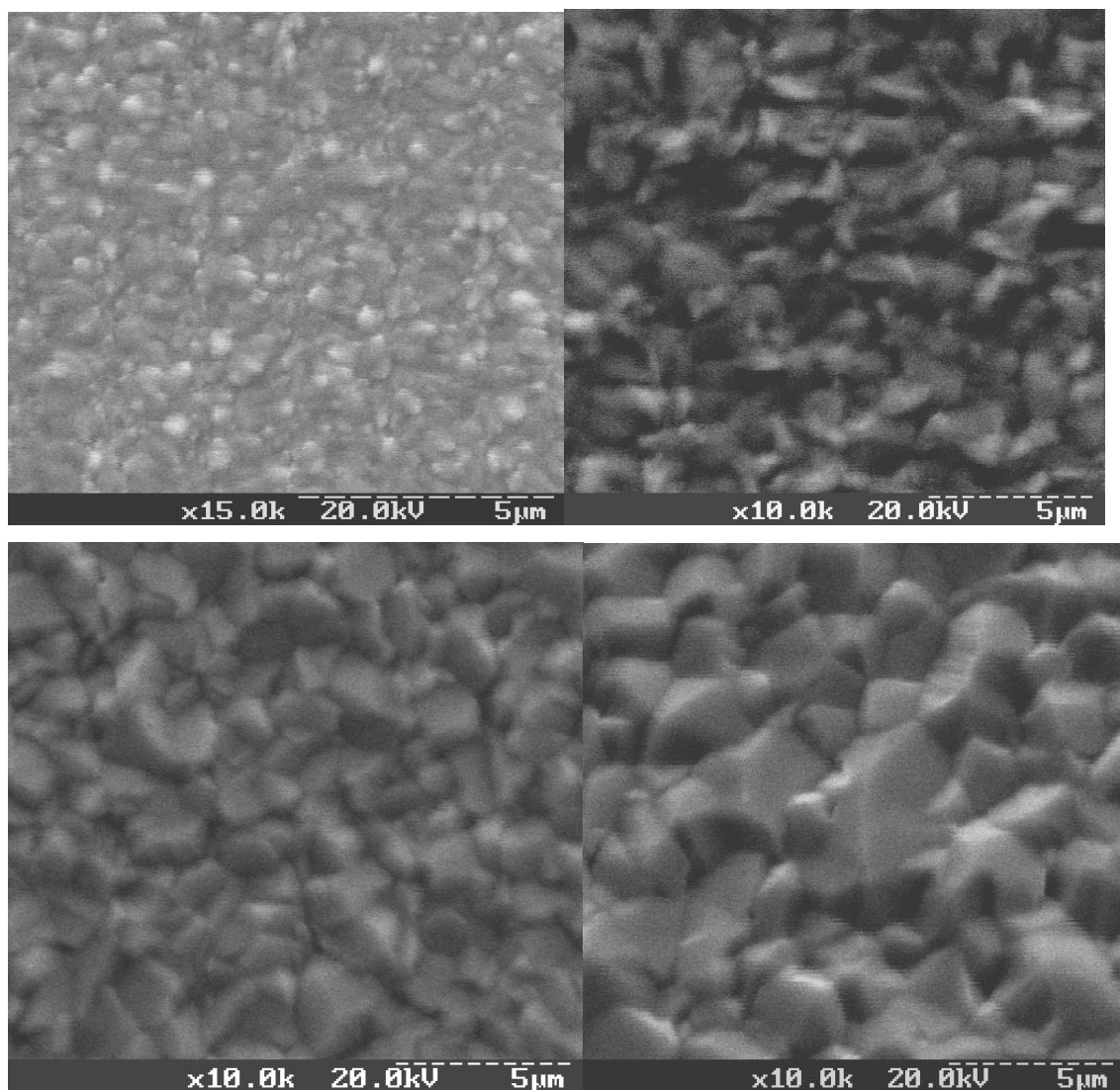


Рис. 3.1 - Мікроконденсатива поверхні конденсатів CdSe. Температура підкладки, К: $T_s = 373$ (а); 573 (б); 773 (в); 873 (г) [8]

Особливості конденсативи 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). Конденсати 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 Обробка спектрів фотолюмінесценції зразків

Типові спектри фотолюмінесценції плівок CdSe, отримані при температурі вимірювання 4,7 К, наведені на рис. 3.2 а. В подальшому вони перебудовувалися у координатах «відносна інтенсивність - енергія випромінювання» (рис. 3.2 б). На рисунку наведено спектри від високотемпературних конденсатів CdSe (криві 1 та 2 відповідають температурам підкладки T_s 893 та 773 К), які, у наслідок своїх структурних особливостей, викликають підвищений інтерес дослідників завдяки можливості приладового використання. Як видно з рис. 3.2, у цих спектрах спостерігається велика кількість ліній, енергії яких вказані на рисунку. Аналіз та інтерпретацію піків у спектрах люмінесценції проведено на основі наявних літературних даних, зокрема, представлених у роботі [12].

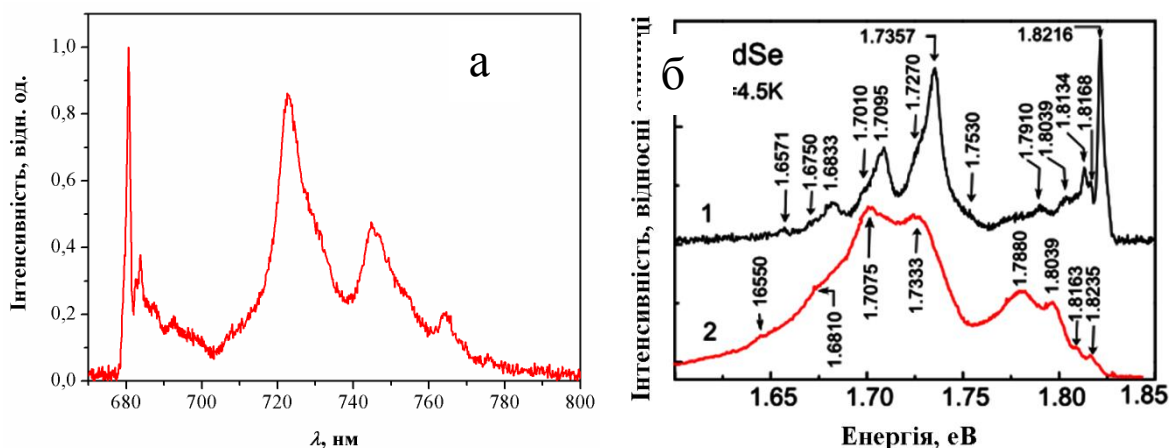


Рис. 4.8. Спектри фотолюмінесценції, зняті при $T=4,5$ К від плівок CdSe, отриманих при $T_e = 973$ К та різних T_s , К: 873 К (1); 773 К (2) [9]

У спектрах низькотемпературної фотолюмінесценції від плівок CdSe реєструються піки, пов'язані з оптичними переходами за участю вільних (X) та зв'язаних на нейтральному донорі (D^0X) екситонів, переходи типу зона провідності – донорна домішка ($e-D$), донор-акцепторні переходи (ДАП), а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів різного типу (LO - повторення).

Як видно з рисунку 3.2 б (крива 1), у довгохвильовій частині спектру фотолюмінесценції наявна група близько розташованих піків достатньо високої інтенсивності в інтервалі енергій 1,65-1,75 еВ. Найбільшу інтенсивність має лінія з енергією 1,7357 еВ, яка відповідає донор-акцепторному переходу I_{DAPI} . Необхідно відмітити, що присутність інших інтенсивних ліній при енергіях 1,7095 еВ, 1,6833 еВ та 1,6571 еВ, пов'язана з 1LO-, 2LO- та 3LO- фононними повтореннями лінії I_{DAPI} [12].

Енергію випромінювання світла, яка пов'язана із нуль-фононною лінією I_{DAPI} , можна розрахувати використавши наступне рівняння [12]:

$$E = E_g - (E_D + E_A) + e^2/\epsilon_0\epsilon R, \quad (3.1)$$

де E_g – ширина забороненої зони матеріалу;

E_D та E_A – енергії іонізації донорних та акцепторних центрів;

$e^2/\epsilon_0\epsilon R$ – енергія Кулонівської взаємодії для двох іонізованих домішкових центрів (ДАП), розділених відстанню R ;

ϵ_0, ϵ – діелектрична стала матеріалу, що досліджується;

e – заряд електрона.

Відомо, що енергія іонізації мілких акцепторів в CdSe складає 109 меВ [12]. Цей акцепторний центр, пов'язаний із атомами заміщення Li або Na (Li_{Cd} , Na_{Cd}). Відповідні домішкові атоми є типовими залишковими домішками в сполуках A_2B_6 [12]. Енергія іонізації мілких донорних центрів, які пов'язані з міжвузловими атомами Li (Li_i), складає 19,0 меВ [12]. Знаючи енергію I_{DAPI} зі співвідношення (3.1) нами було розрахована середня відстань між атомами у ДАП, при цьому були взяті наступні значення енергії забороненої зони матеріалу при 4,5 К – $E_g=1,841$ еВ [12] та

розмір діелектричної сталої – $\epsilon=10$ [13]. В результаті розраховане значення R_1 склало 6,3 нм.

У довгохвильовій області спектрів фотолюмінесценції від плівок CdSe, крім обговорених, спостерігаються ще піки при енергіях 1,7270 еВ, 1,7008 еВ та 1,6746 еВ, які можуть бути пов'язані з рекомбінацією інших ДАП та їх фононними повтореннями. Необхідно відмітити, що присутність атомів фосфору у селеніді кадмію призводить до утворення мілких акцепторних рівнів з енергією $E_V + 0,083$ еВ [13]. Тому, виявляється можливою рекомбінація ДАП за участю даного акцепторного центру. Як відомо з літературних даних, на спектрах ФЛ від селеніду кадмію рівень, пов'язаний з атомами фосфору, спостерігається при енергіях 1,753 еВ [13]. Таким чином, з рис. 4.8 видно, що пік при 1,753 еВ може бути ідентифікований як безфононна лінія I_{DAP2} . Інші піки при значеннях енергії 1,7270 еВ, 1,7008 та 1,6746 еВ відповідають 1LO -, 2LO - та 3LO фононним повторенням основної лінії. Подальший аналіз спектрів ФЛ у короткохвильовій області дозволяє виявити присутність малої концентрації залишкових атомів Р в плівках селеніду кадмію.

Зазвичай, конденсати CdSe є нестехіометричними, відповідно вони можуть містити як вакансії селену та кадмію, так і міжвузлові атоми металу та халькогену. При надлишку кадмію під час отримання в плівках CdSe утворюються вакансії селену та (або) міжвузлові атоми Cd (Cd_i), які є донорними центрами. Донорний рекомбінаційний рівень I_{DAP2} , пов'язаний з міжвузловими атомами Cd_i з енергією залягання $E_c-0,014$ еВ [14]. У відповідності до співвідношення (4.1), беручи до уваги енергію активації акцепторних центрів, пов'язаних з присутністю атомів фосфору ($E_V + 0,083$ еВ), та енергію донорних центрів, пов'язану з міжвузловими атомами Cd_i ($E_c-0,014$ еВ), для лінії I_{DAP2} , за аналогією до розрахунків, наведених вище, можемо отримати наступне значення для відстані між атомами ДАП $R_2 = 15,2$ нм [9].

Поряд з дрібними донорними та акцепторними центрами, конденсати селеніду цинку можуть також містити у собі центри, що утворюють у забороненій зоні матеріалу більш глибокі рівні. Наприклад, наявність центрів, пов'язаних з такими традиційними залишковими домішками, як атоми срібла та міді, призводить до появи у спектрах ФЛ чітких піків відносно високої інтенсивності, розташованих у довгохвильовому спектральному діапазоні при енергіях 1,50 еВ та 1,33 еВ. [9]. Як

видно з рис. 4.8, піки на наших експериментальних спектрах ФЛ в цьому спектральному діапазоні не виявляються. Це свідчить про відсутність даних домішкових атомів в досліджених плівках CdSe. В роботах інших авторів спостерігалися також глибокі рівні, пов'язані з присутністю вакансій селену з енергіями $E_c - 0,22$ еВ та $E_c - 0,40$ еВ [15]. Також в цих роботах спостерігалися глибокі рівні з наступними рівнями енергій: $E_c - 0,12$ еВ та $E_c - 0,28$ еВ, які викликані структурними дефектами, що виникали в процесі отримання плівок [15]. На отриманих нами спектрах ФЛ від плівок CdSe, піки, пов'язані з вказаними внутрішніми дефектами, були відсутні.

Окрім зональних спектрів ФЛ, вигляд яких визначається рекомбінацією носіїв заряду на власних точкових дефектах та залишкових домішках, в напівпровідникових полікристалічних плівках також має місце емісія, пов'язана з протяжними дефектами, такими як дислокації [16]. Поява дислокацій в плівках селеніду кадмію може бути пов'язана, наприклад, з виникненням мікронапружень в процесі їх росту, крім цього, дислокації утворюють границі ОКР, з яких складаються кристаліти. Зміни спектрів низькотемпературної ФЛ кристалів CdSe під час їх пластичної деформації досліджені в роботі [16]. Авторами виявлені піки ФЛ при енергіях 1,765 еВ та 1,792 еВ, що викликані присутністю дислокацій та їх подальшим зміщенням під дією зовнішніх сил [17]. В нашому випадку, в спектрах ФЛ плівок селеніду кадмію, отриманих при $T_s = 873$ К, в спектральному діапазоні 1,75–1,81 еВ спостерігаються лише слабкі за інтенсивністю піки. Це свідчить про те, що густина дислокацій в плівках, нанесених при даній температурі підкладки, є відносно малою. Отримані результати добре корелюють з даними, отриманими раніше. Нами було показано, що рівень мікронапружень в плівках, нанесених при $T_s = 873$ К, є меншим в порівнянні з шарами, нанесеними при більш низьких температурах конденсації, в той же час отримані нами конденсати були більш структурно досконаліми, ніж отримані іншими авторами.

Більше інформації про наявність та природу власних дефектів і залишкових домішок можна отримати з аналізу спектрів ФЛ на їх екситонній ділянці. З рис. 3.2 (крива 1) видно, що на короткохвильовій ділянці спектру при 1,8216 еВ спостерігається чітко виражена лінія з великою інтенсивністю. Енергетичне

положення даної лінії свідчить про те, що вона обумовлена рекомбінацією екситонів, локалізованих на нейтральному донорі D^0X , що є характерним для кристалів селеніду кадмію n – типу провідності [14]. Звідси можна визначити енергію зв'язаного екситону, оскільки енергія вільного екситону в монокристалах CdSe складає 1,825 еВ [15]. Було встановлено, що вона має значення 3,4 меВ.

Раніше, лінія ФЛ з енергією 1,8216 еВ, спостерігалася авторами [16] в плівках CdSe, отриманих методом лазерної абляції, нанесених на підкладки з сапфіру. В цьому випадку, інтенсивність лінії D^0X була дуже слабкою в порівнянні з інтенсивністю рівня з енергією 1,75 еВ, викликаною рекомбінацією ДАП, що містили в собі мілкі акцепторні рівні. Необхідно також відмітити, що напівширина цієї лінії була порядку 10 меВ [17]. В нашому випадку, напівширина лінії D^0X була в три рази меншою та складала приблизно 3,0 меВ. Той факт, що ми мали змогу спостерігати вузьку екситонну лінію високої інтенсивності, свідчить про те, що отримані конденсати селеніду кадмію мали високу оптичну якість. Крім того, наявність у спектрі ФЛ лінії D^0X свідчить про те, що конденсати, отримані при $T_s = 873$ К (як і при 973 К), мали n – тип провідності [9].

Виходячи з вищевикладеного аналізу спектрів, можна прийти до висновку, що в досліджених шарах селеніду кадмію концентрація нейтральних акцепторних центрів є досить малою. Поява у спектрах ФЛ від плівок лінії D^0X може бути обумовлена присутністю донорних рівнів, створених міжвузловими атомами Cd_i або залишковими домішками $Na(Li)$, що знаходяться у міжвузлях ($(Na)_i, (Li)_i$). Необхідно зазначити, що подібні донорні центри спостерігалися у кристалах CdSe, наприклад, у [9].

На досліджених спектрах ФЛ також спостерігалися вузькі лінії малої інтенсивності з енергією близькою до енергії D^0X -лінії (1,8168 еВ та 1,8134 еВ). Вони можуть бути пов'язані з випромінювальною рекомбінацією екситонів, зв'язаних на мілких акцепторах (лінія I_1), які обумовлені присутністю атомів залишкових домішок Li, Na або Cu. Перша лінія добре узгоджується з енергією лінії I_1 , яка присутня в монокристалах селеніду кадмію, слабо легованих атомами Li або Na [17]. Наявність атомів фосфору в плівках CdSe викликає появу у спектрах ФЛ

лінії I_1 при енергії 1,8191 еВ [18]. З рисунку видно, що ця лінія практично не спостерігається в плівках селеніду кадмію, отриманих при $T_s = 873$ К [9].

У випадку плівок, отриманих при $T_s = 773$ К (рис. 4.8, крива 2), інтенсивність лінії D^0X при енергії 1,8235 еВ є незначною. Це свідчить про те, що концентрація донорів в плівках, нанесених при $T_s = 773$ К, є значно меншою за концентрацію донорів у плівках, отриманих при $T_s = 873$ К. Необхідно зазначити, що в цьому випадку інтенсивність лінії пов'язаної з зв'язаним екситоном A^0X з енергією 1,8163 еВ є близькою за інтенсивністю до лінії D^0X . Відповідно до [19], зменшення концентрації донорів у плівках, отриманих при $T_s = 773$ К, можна пояснити збільшенням в них концентрації дислокацій. В цих конденсатах також спостерігається збільшення інтенсивності ліній ФЛ при енергіях 1,8039 еВ та 1,7880 еВ, які, скоріш за все, пов'язані з невідомими акцепторами [9].

В нашому випадку енергії зв'язку екситонів дорівнюють 21,1 меВ та 37,0 меВ. Беручи до уваги наявність кореляції між енергією акцепторної домішки E_A та енергією зв'язку екситонів E_{ex} ($E_{ex} \approx 0,1E_A$ [20]), можна визначити значення енергії E_A . Для досліджених плівок ми знайшли такі значення енергій активації акцепторів: $E_A^1 = 0,211$ еВ та $E_A^2 = 0,370$ еВ, відповідно. Наявність даних акцепторних рівнів може бути викликана збільшенням концентрації дислокацій в плівках. Про це свідчить, наприклад, збільшення рівня мікродеформацій від $\varepsilon=0,1 \cdot 10^{-3}$ до $4,0 \cdot 10^{-3}$ в плівках CdSe, отриманих при $T_s=873$ К порівняно з отриманими при $T_s=773$ К [9].

Піки ФЛ з високою інтенсивністю при енергіях 1,7333 еВ та 1,7075 еВ відповідають безфононній лінії I_{DAPI} та її фононному повторенню 1LO. У спектрах плівок спостерігалися також фононні повторення 2LO та 3LO при енергіях 1,681 еВ та 1,655 еВ. Крім цього для зразка, отриманого при $T_s=873$ К виявлено ефект довгохвильового зміщення лінії I_{DAPI} . Цей ефект може бути викликаний зміною відстані R_l між атомами ДАП. Розрахунки з використанням співвідношення (4.1), дають такі значення $R_l = 7,0$ нм. Це свідчить про те, що концентрація залишкових домішок Li(Na) у плівках, отриманих при $T_s = 773$ К, є меншою, ніж у нанесених при $T_s = 873$ К. Даний факт може бути пояснений підвищеною дифузією атомів домішки з підкладки у більш високотемпературні конденсати [9].

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних джерел свідчить, що конденсати CdSe знайшли широке застосування в багатьох галузях мікро- та оптоелектроніки. Наприклад, селенід кадмію може бути використаний як поглинаючий шар тандемних СЕ.

Структурно досконалі шари селеніду кадмію, завдяки можливості проводити процес нанесення плівок в умовах, максимально наближених до термодинамічно рівноважних, дозволяє отримувати метод термічного вакуумного випарування в КЗО. Аналіз літератури свідчить, що структурні та люмінесцентні властивості тонких плівок CdSe отриманих даним методом, та їх залежність від фізико-технологічних умов отримання, вичені недостатньо.

Встановлено, що у спектрах низькотемпературної фотолюмінесценції від плівок CdSe реєструється ряд піків, які були інтерпретовані як пов'язані з оптичними переходами з участю вільних (X) та зв'язаних на нейтральному донорі (D^0X) екситонів, переходи типу зона провідності–донорна домішка ($e-D$), ДАП, а також ряд ліній, що відповідають оптичним переходам із участю фононів різного типу. Показано, що конденсати CdSe є хімічно чистими, в них виявляються тільки традиційні залишкові домішки Li_{Cd} , Na_{Cd} , Li_i , Na_i .

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. Bhargawa R. Wide bandgap II-VI semiconductors / R. Bhargawa – London, United Kingdom: INSPEC, 1997. – 271 p.
3. Dharmadasa I.M. Advances in thin-film solar cells / I.M. Dharmadasa – Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2012. – 216 p.
4. Brundle C.R. Encyclopedia of materials characterization. Surfaces, interfaces, thin films / C.R. Brundle, C.A. Evans Jr., S. Wilson – Butterworth-Heinemann, USA: Reed Publishing, 1992. – 775 p.
5. Abou-Ras D. Advanced Characterization techniques for thin film solar cells / D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2011. – 547 p.
6. Pearton S.J. Wide band gap semiconductors. Growth, processing and applications/ S.J. Pearton – Park Ridge, USA: Noyes Publications, 2000.–571 p.
7. Yadav A.A. Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films thin films deposited by spray pyrolysis / A.A. Yadav, M.A. Bapote, E.U. Masumdar // Mater. Chem. Phys. – 2010. – V. 121. – P. 53 - 57.
8. Іващенко М.М. Конденсативні, оптичні та електрофізичні властивості конденсатів CdSe і ZnSe та гетеропереходів на їх основі: дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / Іващенко Максим Миколайович. – Суми, 2014. – 163 с.
9. 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.
10. Tenne R. Photoluminescence of CdSe: Evidence of selective etching of donor states / R. Tenne, H. Mariette, C. Levy-Clement [et al] // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 36. – P. 1204 -1209.
11. Henry C.H. Optical studies of shallow acceptors in CdS and CdSe / C.H. Henry, K. Nassau, J.W. Shiever // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 4. –P. 2453-2456.

12. Soundararajan R. Study of defect levels in CdTe using thermoelectric effect spectroscopy / R. Soundararajan, K.G. Lynn, S. Awadallah [et al] // *J. Electron. Mater.* – 2006. – V. 35, № 6. – P. 1333 - 1340.
13. Hus S.M. Electrical, photo-electrical, optical and structural properties of CdSe thin films deposited by thermal and e-beam techniques / S.M. Hus, M. Parlak // *J. Phys. D.* – 2008. – V. 41, № 3. – P. 035405 - 035409.
14. Berlincourt D. Electroelastic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium / D. Berlincourt, H. Jaffe, L.R. Shiozawa // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 129. – P. 1009-1015.
15. Опанасюк А.С. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок сполук A_2B_6 та гетеропереходів на їх основі: дис. докт. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / Опанасюк Анатолій Сергійович. – Суми, 2011. – 378 с.
16. Kasap S. *The Springer handbook of electronic and photonic materials* / S. Kasap, P. Capper. – Berlin: Springer, 2007. – 1406 p.
17. Houston G.S. Preparation and analysis of cross-sections of etched and unetched CdSe semiconductor thin films / G.S. Houston, J.F. McCann, D. Haneman // *Sol. Energy Mater.* – 1982. – V. 7. – P. 139 – 147.
18. Athanassopoulou M.D. Structural and electrical properties of annealed CdSe films on Ni substrate / M.D. Athanassopoulou, J.A. Mergos, M.D. Palailogopoulou [et al] // *Thin Solid Films.* – 2012. – V. 520. – P. 6515 – 6520.