

# 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: Явище рекомбінаційного розсіювання у напівпровідникових плівках селеніду цинку

Здобувача групи ЕІс2-91к

(шифр групи)

Квокші Юрія Миколайовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

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

(підпис)

Юрій КВОКША

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник Ст.вик., к.ф.-м.н. Максим Іващенко

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

(підпис)

Консультант<sup>1)</sup>

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

(підпис)

## АНОТАЦІЯ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є явище рекомбінаційного розсіювання у напівпровідникових плівках ZnSe.

Мета роботи полягає у вивченні раманівських спектрів у напівпровідникових плівках, та методів їх отримання.

При виконанні роботи використовувалися такі методи та прилади: конденсація плівок у КЗО, растрова мікроскопія, фрактографія, спектрометрія, дослідження раманівського розсіювання.

У результаті проведених досліджень встановлено, що спектри раманівського розсіювання плівок селеніду цинку отриманих за низьких температур в порівнянні з високими температурами підкладки при зростанні  $T_s$  їх середній розмір зростає. При високих температурах конденсації (ZnSe) плівки росли за пошаровим механізмом, для них була характерною дрібнодисперсна структура, а кристаліти розташовувалися один над одним.

Робота викладена на 38 сторінках, у тому числі включає 12 рисунків, 2 таблиць, список цитованої літератури із 13 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** РЕКОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЮВАННЯ, РАМАНІВСЬКИЙ ЕФЕКТ, РАМАНІВСЬКІ СПЕКТРИ, СПЕКТРИ РР У ПЛІВКАХ, РР У ТВЕРДИХ ТІЛАХ.

## ЗМІСТ

С.

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЯВИЩА РЕКОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ У НАПІВПРОВІДНИКАХ</b> .....	5
1.1 Відкриття явища рекомбінаційного розсіювання у твердих тілах.....	5
1.2 Раманівський ефект та рекомбінаційне розсіювання.....	8
1.3 Особливості застосування явища рекомбінаційного розсіювання у фізичних дослідженнях.....	12
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ</b> .....	15
2.1.Опис установки для проведення дослідження спектрів рекомбінаційного розсіювання (Раманівських спектрів).....	15
2.2.Методика одержання плівок селеніду цинку термічним вакуумним випаруванням.....	19
2.3.Методика дослідження спектрів рекомбінаційного розсіювання у плівках.....	22
<b>РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ</b> .....	26
3.1 Спектри рекомбінаційного розсіювання плівок селеніду цинку, отриманих за низьких температур підкладки.....	26
3.2 Спектри рекомбінаційного розсіювання плівок селеніду цинку, отриманих за високих температур підкладки.....	30
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	35
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	37
<b>ДОДАТКИ</b> .....	39

## ВСТУП

Розвиток мікроелектроніки нерозривно пов'язаний із вивчення, розробкою, освоєнням і використанням нових напівпровідникових матеріалів. У світі останніми роками значно зріс інтерес науковців до вивчення напівпровідникових плівок сполук групи A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> – ZnSe. Це пов'язано з тим, що дані матеріали можуть бути використані в широкому спектрі приладів мікро-, акусто- та оптоелектроніки. Молекулярні спектри є однозначною характеристикою молекули і визначаються властивостями самої молекули та атомів, які входять до молекули.

Раманівська спектроскопія має значні переваги проти інших аналітичних методів. В результаті аналізу можна ідентифікувати хімічні компоненти (визначати природу речовини) або вивчати внутрішньомолекулярні взаємодії, спостерігаючи положення та інтенсивність смуг у рекомбінаційному розсіюванні (RR) спектра. Неіснує двох молекул, які мають однакові RR спектри, а їх інтенсивність розсіяного світла пов'язана з кількістю речовини. Це дозволяє легко отримувати як кількісну, і якісну інформацію про зразку, дає можливість інтерпретувати спектр, обробляти дані із застосуванням комп'ютерних методів кількісного аналізу. RR спектроскопія - це метод аналізу, що не руйнує досліджуваній матеріал. Немає необхідності розчиняти тверді тіла, пресувати таблетки, притискати зразок до оптичних елементів або іншим чином змінювати хімічну чи фізичну структуру зразка.

Таким чином, RR спектроскопія широко використовується для аналізу таких фізичних властивостей, як кристалічність, фазові переходи та поліморфні стани. RR спектроскопія є найкращим вибором для дослідників, оскільки працює у широкому діапазоні від ультра фіолетової до приближеної інфрачервоної області, дозволяючи вибрати більш зручний діапазон для даного зразка та отримання найкращих результатів. Важливою перевагою RR спектроскопії є вивчення коливальних станів, пов'язаних з частотами в дальній інфрачервоній області, які важко вивчати іншими методами.[1]

# РОЗДІЛ 1

## ФІЗИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЯВИЩА РЕКОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ У НАПІВПРОВІДНИКАХ

### 1.1. Відкриття явища рекомбінаційного розсіювання у твердих тілах

Рекомбінаційного розсіювання світла – розсіювання світла речовиною (кристалом, рідиною, газом), яке супроводиться зміною частоти розсіяного світла. Відкрили фізики Ч. В. Раман і К. С. Крішнан (1898— 1961 роках). А у 1928р. незалежно від них радянські фізики Г. С. Ландсберг і Л. І. Мандельштам.[2]

Класична фізика розглядає явище рекомбінаційного розсіювання світла як результат накладання частоти внутрішніх коливань на основну частоту збуджуючого випромінювання. Для монохроматичного світла спектр рекомбінаційного розсіювання світла складається з лінії джерела  $\nu_0$  і набору симетрично розміщених відносно неї ліній  $\nu_0 \pm \nu$ , де  $\nu$  набуває ряд значень, що відповідають частотам коливань молекул. Лінії  $\nu_0 - \nu$  наз. стоксовими, а  $\nu_0 + \nu$  — антистоксовими. Оскільки фази коливань молекул розсіюючої речовини не зв'язані між собою, рекомбінаційне розсіювання світла не є когерентним і його інтенсивність слабка.

При збудженні рекомбінаційного розсіювання світла потужним випромінюванням лазера відбувається впорядкування фаз коливань молекул і спостерігається вимушене комбінаційне розсіювання (ВКР), яке проявляється в різкому зростанні окремих компонент (здебільшого однієї-двох). Рекомбінаційне розсіювання світла разом з інфрачервоним промінням застосовують для кількісного, якісного і структурного аналізу речовини, а вимушене комбінаційне розсіювання — також для перестроювання частот лазерного випромінювання.

Зазвичай спектр РРС представляють як залежності інтенсивності розсіювання від зсуву частоти комбінаційного супутника, що задається в хвильових числах  $\nu = 1/\lambda$  і вимірюваного в зворотних сантиметрів. При цьому має місце співвідношення  $\nu = \Omega/(2\pi c)$ .

Найбільш простий вид спектру РРС спостерігається у кристалах зі структурою типу алмазу (рис. 1). Для такої структури в примітивному осередку є два тотожні за хімічними властивостями, але нееквівалентних один одному атома. При цьому в кристалі присутні три акустичних і три оптичних типи хвиль. Розсіювання на акустичних хвилях відбувається з невеликим зсувом частоти

( $\nu \leq 1 \text{ см}^{-1}$ ) і відповідає згаданому вище ефект Мандельштама-Брілюена. Розсіювання з участю оптичної хвилі відповідає комбінаційному розсіюванню. Аналіз коливань кристалічних ґрат алмазу показує, що для великих довжин хвиль частота коливань для всіх трьох оптичних хвиль має бути однаковою. Тому у спектрі ВРХ алмазу слід очікувати появи лише одного комбінаційного супутника.

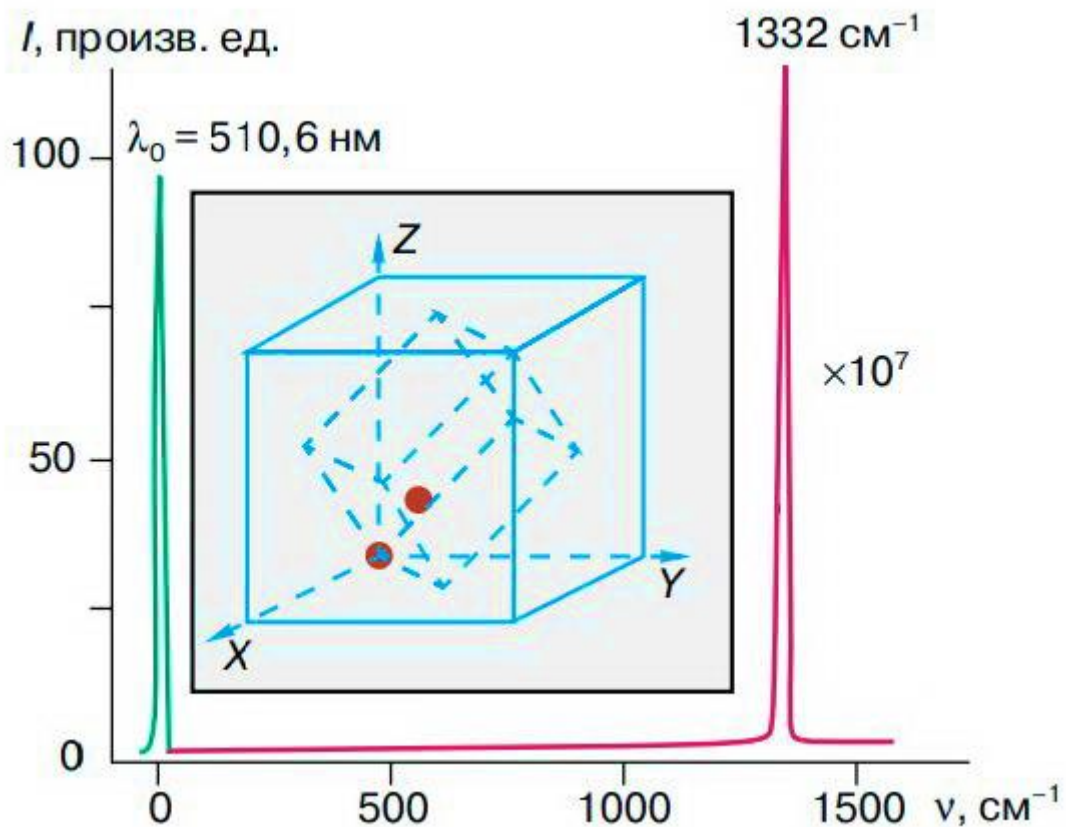


Рис. 1.1. Спектри РРС в алмазі, отримані в роботі [6], при збудженні лазером на парах міді ( $\lambda = 510,6 \text{ нм}$ ). На врізанні наводиться вид примітивного осередку структури типу алмазу

Застосування аргонного лазера дозволило отримати набагато якісніші спектри. Останнім часом на основі сучасної методики були отримані спектри РРС у природних та штучних алмазах, алмазних плівках та ультрадисперсних алмазних порошках з

розміром частинок до 50-100Å. Рис.1.1 ілюструє вид спектру РРС монокристалів алмазу, отриманого при збудження лазером на парах міді.

Можна без перебільшення сказати, що у 60-ті роки після появи лазерних джерел світла відбулося друге народження обговорюваного явища. Переваги нових джерел світла для отримання та дослідження спектрів ВРХ були встановлені в серії робіт, виконаних наприкінці 60-х років. Застосування лазерів дозволило зняти багато труднощів, що існували під час дослідження РРС. Доступними для дослідження виявилися нові типи об'єктів, зокрема різноманітні кристали: діелектрики, напівпровідники і навіть метали. Відкрилися можливості для аналізу дефектності матеріалів, впливу різних обурюючих факторів (електричного та магнітного полів, тиску,  $\gamma$ -опромінення і т.д.), для дослідження неоднорідностей у кристалах, вивчення сплавів, тонкі плівки, поверхні і т.д.

Перші лазерні джерела, використані для збудження спектрів РРС, характеризувалися невисокою середньою потужністю. Зокрема, широко застосовуваний у спектроскопії РРС гелій-неоновий лазер безперервної дії ( $\lambda = 632,8$  нм) мав потужність 10-50 мВт. Аргонний лазер ( $\lambda = 488,0$  і  $514,5$  нм) також працював у безперервному режимі, але його потужність для типових лабораторних приладів становить  $\sim 1$  Вт. Нові можливості з'явилися після застосування у спектроскопії ВРХ лазера на парах міді ( $\lambda = 510,6$  та  $578,2$  нм). Лазер такого типу працює в імпульсно-періодичному режимі та характеризується середньою потужністю генерації 1-10 Вт. При цьому частота слідування імпульсів генерації становить 104 Гц, тривалість кожного лазерного імпульсу 20 нс, пікова потужність в імпульсі 104 -105 Вт.

Застосування лазера на парах міді виявилось дуже ефективним для аналізу складніших комбінаційних оптичних процесів, ніж вихідний роман-ефект. Зокрема, виявилось можливим досить ефективно досліджувати трифотонні процеси РРС, включаючи гіперрелеївське та гіперкомбінаційне розсіювання світла.

В останні роки інтенсивно вивчаються особливості самого явища РРС. Дослідники підійшли сутнісно до низки нових явищ. До них відносяться:

1) резонансна РРС, що полягає в різкому зростанні ефективного перерізу розсіювання при наближенні частоти збуджуючого випромінювання до смуги електронного поглинання речовини;

2) вимушене РРС, що полягає в різкому зменшенні ширини та збільшенні інтенсивності однієї або кількох ліній ВРХ до значень, порівнянних з інтенсивністю збуджуючого випромінювання.

## **1.2. Раманівський ефект та рекомбінаційне розсіювання**

Раманівське розсіювання або інша назва рекомбінаційне розсіювання — непружне розсіювання світла, під час якого частота розсіяної хвилі змінюється на величину частоти власних коливань молекули. Випромінювання на частоті меншій ніж частота падаючої хвилі називається стоксовим. При стоксовому випромінюванні частина енергії поглинутого фотона йде на збудження коливань у молекулі. Випромінювання на частоті більшій ніж частота падаючої хвилі називається антистоксовим. При антистоксовому випромінюванні молекула передає електромагнітному полю частину енергії свого коливання. Раманівське розсіювання світла широко застосовується для вивчення коливальних спектрів молекул, характеристик поверхні кристалів тощо.

У 1923 році Раман показує, що цей ефект спостерігається через присутність в середовищі якогось додаткового світіння з довжиною хвилі, яка помітно відрізняється від довжини хвилі падаючого випромінювання. В цьому ж році Раман розпочинає дослідження цього ефекту в парах і рідинах. В 1928 році Раман припускає, що цей ефект є певним аналогом ефекту Комптона в оптиці, і що фотон може бути «поглинутий частково», причому частини не можуть бути довільними і повинні відповідати спектрам інфрачервоного поглинання світла. Тоді Раман і Крішнан експериментально перевіряють цю гіпотезу і виявляють лінійчатий спектр досліджуваного ними випромінювання.

Матеріал, який був накопичений за багато років великою кількістю експериментів дозволив їм в найкоротший термін опублікувати статтю про новий вид



світіння, який є властивий широкому класу речовин. За словами самого Рамана лінії спектру досліджуваного ним випромінювання в перший раз були побачені 28 лютого 1928 року, на тиждень пізніше ніж це зробили Мандельштам і Ландсберг. І хоча, індійські вчені відкрили даний ефект пізніше, ніж час виходу публікації Мандельштама і Ландсберга ними було опубліковано шістнадцять робіт за цією темою.

Відомо, що монохроматичне світло, падаюче на зразок, може бути відображений, поглинений або розсіяний. Процес розсіяння світла може бути пружним (тобто відбуватися без обміну енергією між світлом і речовиною) і непружним (тобто між світлом і речовиною може відбуватися перерозподіл енергії).

Пружне розсіяння світла називається Релеєвським. Воно є переважаючим. В середньому, лише один з десяти мільйонів фотонів розсіюється непружно. При Релеєвськом розсіянні частота розсіяного світла рівна в точності частоті падаючого світла. Непружне розсіяння світла називається рекомбінаційним, або Рамановським. При комбінаційному розсіянні світло і речовина обмінюються енергією. У результаті, частота розсіяного світла може, як меншати (при цьому енергія переходить від світла до речовини - це стоксове розсіювання), так і збільшуватися (при цьому енергія переходить від речовини до світла - це анти-стоксове розсіювання). Розсіювання можна розглядати як дуже швидкий процес поглинання і випускнення фотона. При подібному поглинанні фотона молекула не переходить в стійкий збуджений електронний стан, якщо енергія фотона недостатня для цього процесу. Вона переходить в нестабільний збуджений стан, з якого вона випромінює фотон через дуже короткий час.

З дослідів великих вчених відомо: при Релеєвськом розсіюванні молекула поглинає фотон з 0-го коливального рівня, і на нього ж переходить після випромінювання. При стоксовом розсіюванні молекула поглинає фотон з нульового коливального рівня, але після випромінювання переходить на перший, поглинаючи частину енергії фотона. Навпаки, при Анти-Стоксовом розсіянні молекула поглинає фотон з першого коливального рівня, а після випромінювання переходить на нульовій, віддаючи частину своєї енергії фотону, що випромінюється. В умовах

теплової рівноваги заселеність коливальних рівнів підкоряється розподілу Больцмана, тобто заселеність більш високих рівнів меншає згідно з експонентним законом. Як результат: перший рівень заселений в набагато меншій мірі, ніж нульової, що приводить до набагато меншої інтенсивності Анти-Стоксових ліній в РР спектрі в порівнянні з інтенсивністю Стоксових ліній.

Як правило, під спектром РР розуміють саме його більш інтенсивну, Стоксову частину. За «нуль» приймають частоту Релеєвського розсіяння а частоту лінії в спектрі обчислюють відніманням частоти стоксової лінії з частоти Релеєвського випромінювання. У загальному випадку процес розсіяння світла конкурує з процесом його поглинання. При поглинанні випромінювання молекула переводиться в нижчий збуджений електронний стан. Зворотний перехід в основний стан може бути або повністю безизлучательним, або супроводитися випромінюванням світла меншої частоти. Таке випромінювання називається фотолюмінесценцією. В залежності від спінової конфігурації збудженого електронного стану фотолюмінесценцію поділяють на флуоресценцію і фосфоресценцію.

Лінії фотолюмінесценції значно інтенсивніше за лінії РР. Таким чином, за допомогою спектрометра РР, оснащеним відповідним детектором, можна одночасно в одній точці отримувати спектр РР і спектр фотолюмінесценції без яких-небудь проблем.[3]

Класична теорія комбінаційного розсіювання світла будується на фізичних принципах, причому основні з них можуть бути сформульовані наступним чином:

1. Розсіювання світла з'являється завдяки вимушеному коливанню дипольного моменту молекули, що індукується полем світлової хвилі, яка падає.

2. Світло у видимій та ближній ультрафіолетовій областях спектру розсіюється переважно електронною оболонкою молекули – ядра атомів, що утворюють «скелет» молекули, зміщуються незначно.

Незважаючи на те, що класична теорія комбінаційного розсіювання надає дещо спрощену картину явища, проте вона дозволяє зрозуміти основну причину такого розсіювання – поляризованість молекули. В разі, якщо молекулу помістили в постійне електричне поле, то через те, що позитивно заряджені ядра будуть притягатися до

негативного полюсу, а електрони, відповідно, до позитивного, молекула деформується. Це призведе до утворення наведеного електричного дипольного моменту (поляризації молекули). Величина наведеного диполя ( $\mu$ ) залежить як від напруги прикладеного поля ( $E$ ), так і від того, наскільки легко молекула під дією поля деформується. Можна записати:

$$\mu = \alpha E$$

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (1.1)$$

де  $\alpha$  – поляризованість молекули;

$E_0$  – амплітуда;

$\nu$  – частота коливань.

Осцилюючий диполь випромінює з частотою падаючого на нього випромінювання, і, таким чином, в рівнянні (1.1) міститься класичне пояснення релеевського розсіювання.[4]

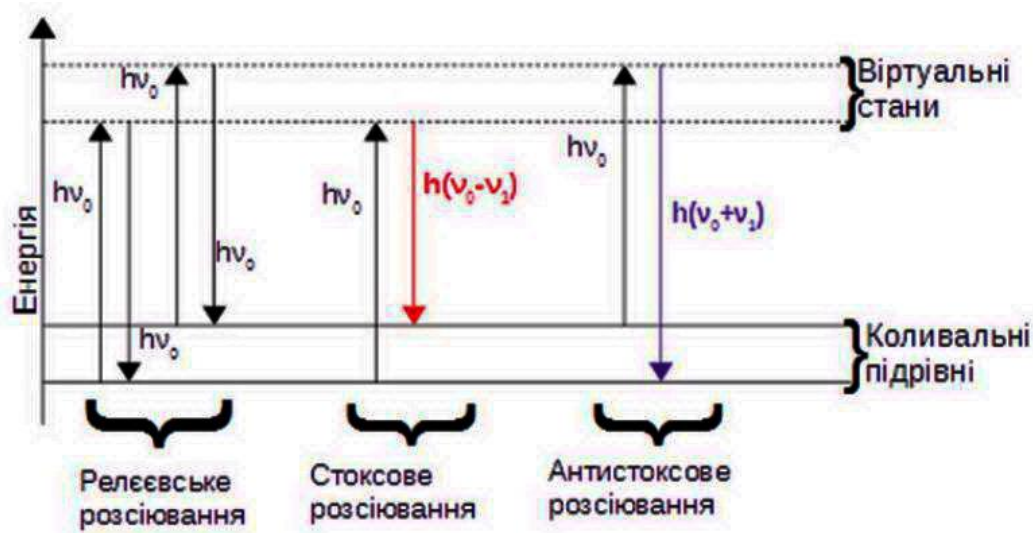


Рис. 1.2 Схема енергетичних переходів при комбінаційному розсіюванні світла: збуджуюче випромінювання  $h\nu_0$

На рис. 1.2 зображена спрощена схема енергетичних переходів при комбінаційному розсіюванні світла. Ця схема відповідає двохатомній молекулі, для якої показаний тільки рівень  $\nu = 1$ .

За кімнатної температури більшість молекул знаходиться на основному енергетичному рівні, саме тому стоксові процеси більш вірогідні, ніж антистоксові. Виходячи з цього, стоксова лінія комбінаційного розсіювання буде більш інтенсивна,

ніж антистоксова. А інтенсивність антистоксових ліній збільшується з підвищенням температури. Також інтенсивність ліній комбінаційного розсіювання пропорційна інтенсивності падаючого світла.

### 1.3. Особливості застосування явища рекомбінаційного розсіювання у фізичних дослідженнях

Дещо складніший вид спектру РРС реалізується в структурі типу сфалериту, що відрізняється від структури алмазу тим, що в примітивній осередку містяться два нееквівалентні атоми різної хімічної природи (рис. 1.1). До кристалів такого типу відносяться GaAs, GaP, InSb, ZnS та ін. На рис.1.1 наводиться спектр РРС в кристалах фосфіду галію GaP, отриманий при збудженні лазером на парах міді. Тут видно два стоксових супутника, що відповідають поперечним і поздовжнім оптичним хвилям кристалічної ґрати цього кристала.

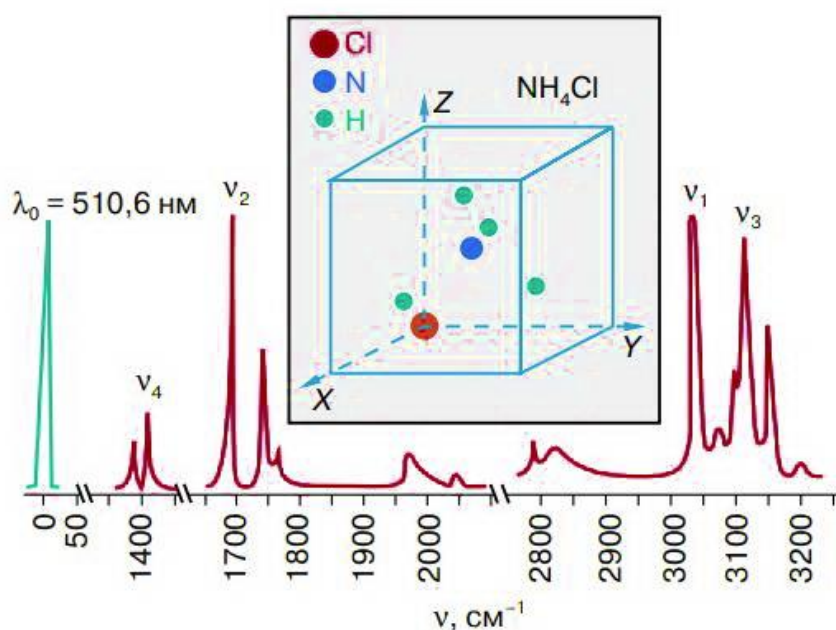


Рис.1.3 Спектри РРС у кристалі хлористого амонію;  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $v_4$  – частоти оптичних коливань групи амонію

На рис.1.3 наводиться ділянка спектра РРС монокристалі хлористого амонію. Тут поряд з різкими комбінаційними супутниками, зумовленими внутрішніми

коливаннями іона  $(\text{NH}_4)^+$ , виявляються широкі смуги та різкі списи внаслідок прояву додаткових хвиль різної природи.

Метод лазерної спектроскопії РРС починає все ширше використовуватися практично. На відміну від відомих методів елементного аналізу дозволяє отримувати інформацію про молекулярні зв'язки у речовині. Таким чином, його можна класифікувати як метод неруйнівного локального молекулярного аналізу. Його використання відкриває нові можливості для контролю та підвищення ефективності різних технологічних процесів у хімічній, легкій та харчовій промисловості, для аналізу ізотопічного складу різних речовин, контролю дефектів та домішок в особливо чистих матеріалах для аналізу матеріалів квантової електроніки та ін.

За допомогою спектрів рекомбінаційного розсіювання світла можна вимірювати частоти власних коливань молекул і кристалів. Це відкриває широкі можливості для ідентифікації речовин і дослідження перетворень, що відбуваються в них під впливом зовнішніх впливів. Приведемо декілька прикладів. Одна і та ж речовина може мати декілька модифікацій, скажемо, вуглевод буває в формі графіту, алмаза, аморфної фази. Хімічний або спектральний аналізи не дають можливості відрізнити ці фази, але спектри РРС для них будуть розрізнятися, оскільки для комбінаційного розсіяння важливий не тільки хімічний склад речовини, але і його структура. З допомогою РРС можна вивчати процеси плавлення кристалів і кристалізації рідин, дослідити хімічні реакції в розчинах, фіксувати появу на поверхні твердих тіл тонких плівок і характеризувати їх структуру, і т. д. Зміна температури, тиску і інших зовнішніх чинників приводять до зміни симетрії ґратки деяких кристалів (структурні фазові перетворення). Перебудова кристалічної ґратки, природно, приводить до зміни її коливального спектра, і РРС є тонким інструментом для аналізу цих перетворень.[5]

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла є методом дослідження будови молекул. Спектри комбінаційного розсіювання світла дозволяють проводити якісний і кількісний аналіз речовини, ідентифікувати хімічні сполуки, виявляти їх у сумішах. Молекулярні спектри є однозначною характеристикою молекули і визначаються властивостями самої молекули та атомів, які входять до молекули. Іноді

спектри РРС є єдиним джерелом інформації про заборонені переходи в молекулах та дозволяє розрізняти просторові ізомери молекул, тобто розрізняти цис- і транс-ізомери. Обертальні спектри комбінаційного розсіювання світла дозволяють визначати довжину зв'язків і валентні кути в молекулах досліджуваних речовин. Методи спектроскопії РРС та ІЧ-спектроскопії доповнюють один одного, оскільки визначаються різними правилами відбору переходів. Спільне вивчення цих спектрів дасть набагато більше структурної інформації, ніж кожного спектра окремо. Спектроскопія РРС дозволяє визначити сукупність частот нормальних коливань молекули. У рамках квантової теорії взаємодії випромінювання з речовиною акт розсіювання світла розглядається як поглинання часткою речовини падаючого фотона з енергією  $h\nu$  з наступним випромінюванням фотона з енергією  $h\nu'$ . [6]

До недоліків спектроскопії РРС необхідно віднести низьку інтенсивність ліній, яка залежить від частоти збуджувального випромінювання, а також наявність суцільного фону, зумовленого розсіюванням на неоднорідностях середовища та можливістю флуоресценції досліджуваної речовини. Ці труднощі зводяться до мінімуму шляхом вибору підходящої лінії газового лазера. Завдяки використанню як джерела світла лазера значно розширюється коло досліджуваних об'єктів і різко скорочуються вимоги до кількості досліджуваної речовини. [7]

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

## 2.1. Опис установки для проведення дослідження спектрів рекомбінаційного розсіювання (Раманівських спектрів)

Перші експерименти зі спостереження РРС в рідинах та кристалах були пов'язані з величезними експериментальними труднощами. Це пов'язано з дуже малою інтенсивністю комбінаційних супутників, що виникають при збудженні РРС спонтанними джерелами світла. Такими джерелами у перших дослідах служили дугові ртутні лампи. В результаті для отримання спектрів були необхідні багатогодинні та навіть багатодобові експозиції. Інша проблема полягала в тому, що слабкий сигнал РРС знаходився порівняно недалеко за шкалою частот від частоти інтенсивного збуджуючого випромінювання ( $\omega' \cong \omega_0$ ). У зв'язку з цим звичайні монохроматори виявилися малоефективними для аналізу спектра РРС, особливо в області так званих малих частот, то є поблизу збудливої лінії. В результаті були створено спеціальні роман-спектрометри, що дозволяють усунути "паразитний" фон збудливого випромінювання. Вдосконалення таких спектрометрів проводиться й досі. [8]

Плівки сполук селенідів кадмію та цинку були отримані у робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М методом термічного випаровування у КЗО. Їх нанесення проводили на різні типи підкладок (ситал, скло). Для дослідження електрофізичних властивостей шарів використовувалися підкладки зі струмопровідним шаром ІТО ( $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}$ ). Температура випарника при нанесенні плівок (CdSe) ZnSe становила  $T_e = 973$  (1073) К. Температура підкладки змінювалась у діапазоні  $T_s = (373 - 973)$  К.

Проаналізуємо деякі дослідження вчених. Зокрема це дослідження конденсатів ZnSe методом раманівської спектроскопії проводилось при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометрів TRIAX 320 та TRIAX 550. Були використані плівки ZnSe, нанесені при наступних температурних режимах:  $T_s = (373-673)$  К;  $T_e = 1073$  К; час випаровування  $t = 10$  хв.[9]

Спектри раманівського розсіювання від плівок селеніду цинку, отримані з використанням спектрофотометра TRIAX 320, наведені на рис. 2.1. На представлених спектрах спостерігаються піки при наступних частотах: (248-251)  $\text{cm}^{-1}$ ; (491-500)  $\text{cm}^{-1}$ ; (734-749)  $\text{cm}^{-1}$ ; (994-998)  $\text{cm}^{-1}$ ; (1248-1251)  $\text{cm}^{-1}$ ; (1599-1600)  $\text{cm}^{-1}$ .

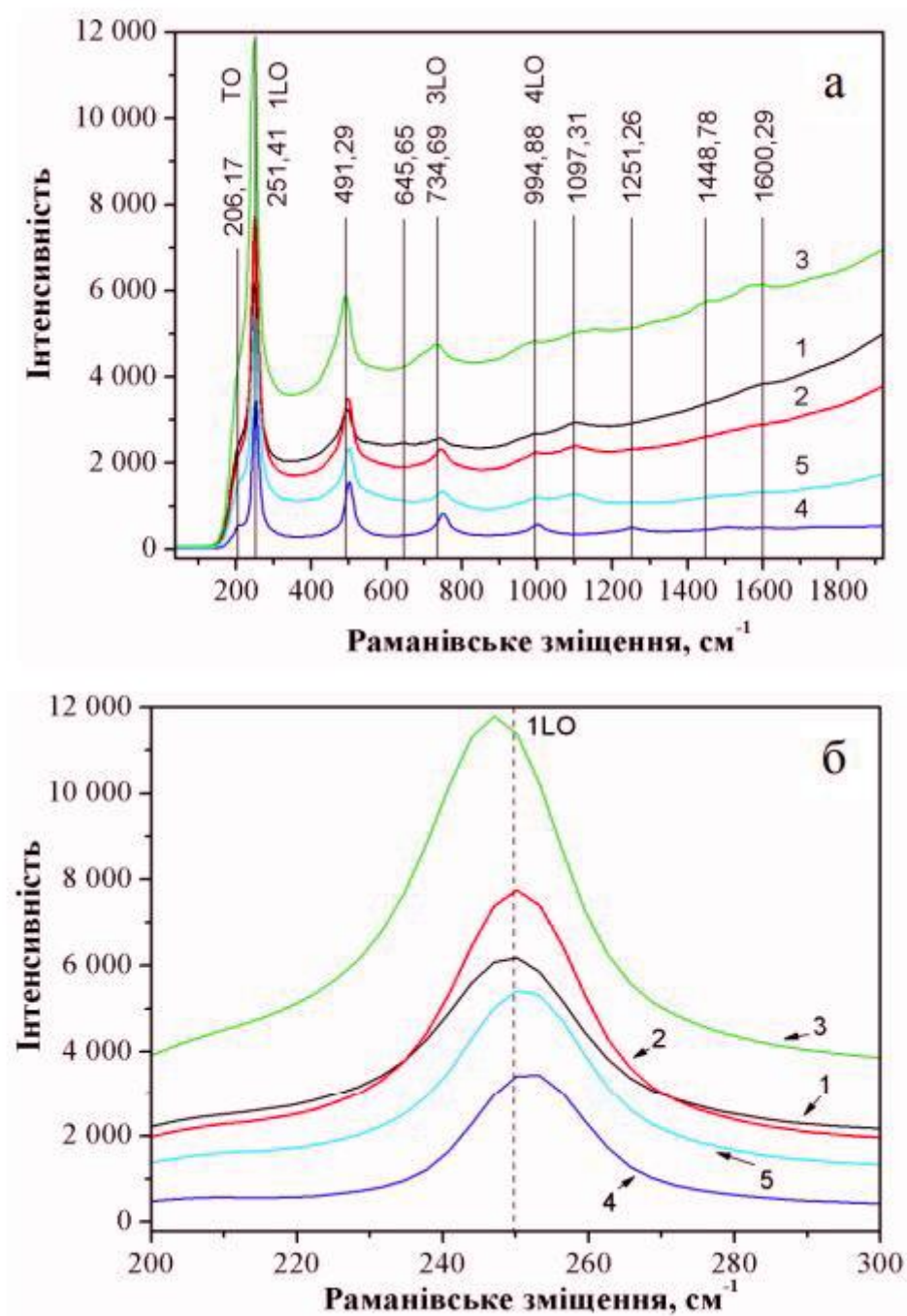


Рис. 2.1. Спектри раманівського розсіювання від плівок ZnSe (а) і детальне представлення LO1 - піку (б).

Лінія пов'язана з ТО модою, на спектрах не спостерігалась, так як технологічні можливості лазера не дозволяли фіксувати її положення. Положення піків на спектрах



рекомбінаційного розсіювання світла плівок приблизно співпадали з положеннями, характерними для монокристалічного селеніду цинку. Також, у спектрах від зразка, отриманого при  $T_s = 553$  К, спостерігалися додаткові піки при частотах 688, 1460 та  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . Ці піки міг давати матеріал підкладки. [10]

В наступних дослідженнях, для більш якісного знімання раманівських спектрів та точнішого визначення положення піків інтенсивності у спектрах, вчені використовували більш досконалий спектрофотометр TRIAX 550 з більшим розрізненням ( $1800 \text{ лін/см}$ ). Відповідні спектри наведені на рис. 2.2. Як видно з рисунку, у цих спектрах спостерігаються чотири, а іноді п'ять піків інтенсивності, обумовлених фононними повтореннями LO моди. На отриманих спектрах, на відміну від попередніх досліджень, спостерігається також пік, пов'язаний з TO модою при частоті  $207 \text{ cm}^{-1}$ .

З довідникових матеріалів відомо, що плівки ZnSe нанесені при різних температурах підкладки  $T_s$ , К: 373(1); 473 (2); 553 (3); 653 (4); 673 (5). Пунктирна лінія вказує на положення піку LO1 для монокристала ZnSe. Спектри були отримані за допомогою спектрофотометра TRIAX 550.

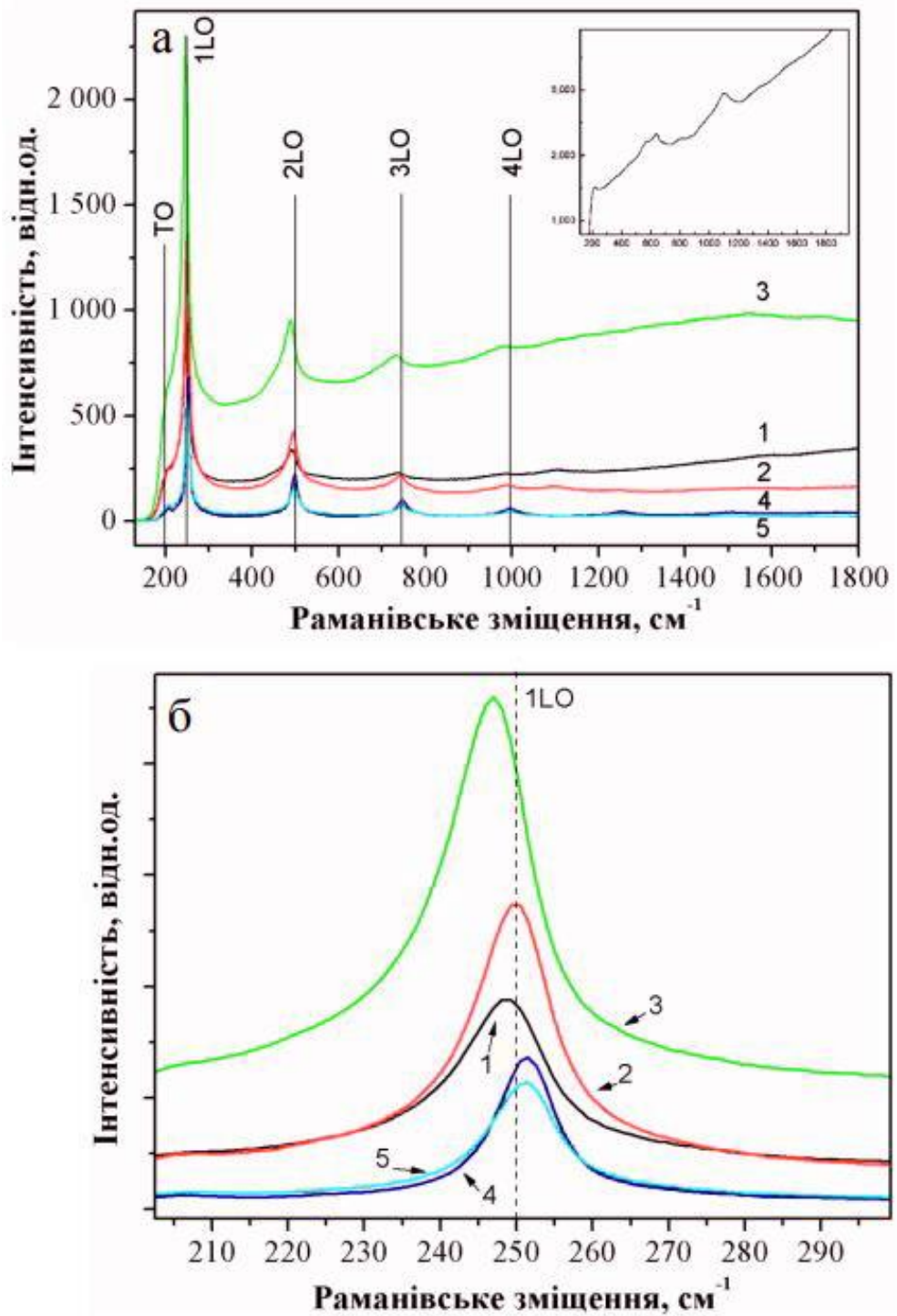


Рис. 2.2. Раманівські спектри розсіювання від плівок ZnSe (а) (на вкладці - спектр розсіювання, знятий від підкладки) і детальне представлення LO1 піку (б).

При зміні температури підкладки від 373 К до 553 К, зміщення піку стає більшим, що вказує на те, що індукована напруга також стає більшою. При подальшому підвищенні температури вище 653 К зміщення піку майже не спостерігається, що вказує на послаблення рівня напруги у шарах.

Вперше досліджені спектри раманівського розсіювання плівок ZnSe, були отримані при різній температурі підкладки. Піки, які були інтерпретовані як TO і LO моди та їх фонони повторення – виявлені на спектрах. Наявність на спектрах фононних повторень LO мод високого порядку не одноразово підтверджує результат структурних досліджень про високу якість плівок.

## **2.2. Методика одержання плівок селеніду цинку термічним вакуумним випаруванням**

З відповідних літературних джерел відомо, що плівки цинк селеніду (ZnSe) і сульфід цинку (ZnS) належать до групи напівпровідників типу A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. Вони є основною складовою фоточутливих елементів для електронних пристроїв, приладів та датчиків. Корисна робота цих елементів базується на гетеропереходах ZnS/CdS, ZnSe/Ag<sub>2</sub>S, ZnS/Si та ін. Параметри та технічні характеристики таких пристроїв визначаються властивостями плівок і умовами виготовлення гетеропереходів.

Плівки цинк сульфід та цинк селеніду широко застосовують для виготовлення світлодіодів, оптичних детекторів, недорогих тонкоплівкових сонячних батарей та інших оптоелектронних пристроїв.

Тонкі плівки цинк селеніду отримують різноманітними фізичними і хімічними методами, кожен з яких має свої переваги і недоліки. Вакуумна сублімація – цим методом отримують плівки з порошку вихідного матеріалу, який нагрівають у вакуумі при високій температурі. Після того їх сублімують на підкладку з низькою температурою. Головним недоліком даного способу є більший вміст атомів металу, ніж сульфуру чи селену в плівках за стехіометричним складом, оскільки халькогеніди є леткими при високих температурах і можуть частково виходити зі структури плівки, чому може сприяти ще й вакуум.

В результаті дослідження вакуумних конденсатів ZnSe встановлено, що їх структурні властивості визначаються методом конденсації, температурою підкладки  $T_s$  та випарника  $T_e$ , рівнем вакууму при нанесенні. Плівки які отримані на нагрітих неорієнтованих підкладках сублімацією у вакуумі шихти сполуки, звичайно мають

полікристалічну структуру, коли при низьких температурах підкладки можуть рости аморфні шари.

Завдяки можливості проводити процес нанесення плівок в умовах, максимально наближених до термодинамічно рівноважних, дозволяє отримувати методом термічного вакуумного випарування в КЗО структурно досконалі шари даних сполук.

Аналіз літератури свідчить, що структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості тонких плівок CdSe та ZnSe, отриманих даним методом, та їх залежність від фізико-технологічних умов отримання, вивчені недостатньо, щоб можна було зробити остаточні висновки.

Відомо з довідникових даних для масивних монокристалів кубічного селеніду цинку період ґратки складає:  $a = 0,56688$  нм. З роботи вченого визначено сталу ґратки ZnSe зі структурою сфалериту у плівковому стані, за положенням рефлексу кубічної фази, встановлено, що він складає  $a = 0,60709$  нм. В роботі Кале Р. Б. період ґратки плівок ZnSe визначався з використанням точнішого екстраполяційного методу Нельсона-Рілі. Авторами отримані такі значення:  $a = (0,56815- 0,56764)$  нм. Зміну періоду ґратки при зміні температурних режимів отримання плівок в інтервалі  $a = (0,5660-0,5675)$  нм зафіксували автори робіт Стариков В.В. «Морфологія поверхні та оптичні властивості CdSe плівки, отримані методом щільної вакуумної сублімації».

Дослідивши матеріал про зростання та оптичне поглинання тонких плівок ZnSe виявив залежність періоду ґратки матеріалу від температури відпалу. Утверджено, що при підвищенні температури відпалювання період ґратки зменшується, що пояснюється авторами зміною концентрації власних дефектів у матеріалі.

Проаналізувавши деякі роботи вчених за уширенням рентгенівських дифракційних ліній, з використанням формули Дебая-Шерера визначив параметри субструктури плівок ZnSe, такі як: розмір ОКР ( $L$ ), рівень мікродеформацій ( $\varepsilon$ ), густина дислокацій ( $\rho$ ). Ці результати узагальнені у таблиці 2.1.

*Таблиця 2.1*

**Структурні характеристики плівок ZnSe, отриманих вакуумним термічним випаруванням**

$T_s, K$	$T_{відн}, K$	$2\theta$ , град	$hkl$	$a$ , нм	$a_{corr}$ , нм	$L$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{13}$ , лін/м <sup>2</sup>
298	-	27,17	(111)	0,5680	-	20,5	1,70	2,30
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
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				

Робіт, присвячених саме вивченню структурних особливостей плівок ZnSe, отриманих конденсацією у КЗО, відомо досить не багато. В роботі Венката Суббая Ю.П. «Плівки ZnSe, що випаровуються на тісному просторі: підготовка та характеристика» наведені результати рентгеноструктурного аналізу, дослідження елементного складу та оптичних властивостей плівок ZnSe, нанесених при температурі  $T_s = 473-673$  К на скляні підкладки. Було визначено, що конденсати мали структуру стійкої кубічної модифікації з текстурою росту кристалів, про це свідчить збільшення інтенсивності дифракційного піка порівняно з довідниковими даними. В плівки селеніду цинку, з різною товщиною  $d = (0,13-0,85)$  мкм, були отримані на скляні підкладки при сталій температурі  $T_s = 300$  К, та при різній швидкості конденсації  $v = (0,11-1,29)$  нм/с. В результаті проведення досліджень морфології поверхні та структури шарів було встановлено, що при збільшенні їх товщини та швидкості нанесення збільшується розмір ОКР  $L = (31,7-53,1)$  нм. Стала ґратки плівок, незалежно від товщини, була постійною та складала  $a = 0,5672$  нм.

### 2.3. Методика дослідження спектрів рекомбінаційного розсіювання у плівках

Приклади спектрів раманівського розсіювання від плівок селеніду цинку, отримані з використанням спектрофотометра TRIAX 320, наведені в підрозділі (2.1). Положення цих піків на спектрах комбінаційного розсіювання від плівок приблизно співпадали з положеннями які є характерними для монокристалічного селеніду цинку. В спектрах від зразка, отриманого при  $T_s = 553$  К, спостерігалися додаткові піки при частотах 688, 1460 та 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Ці піки міг давати матеріал підкладки.

В подальшому, для більш точного визначення положення піків у спектрах, ми застосували числове диференціювання кривих. Результати визначення положення піків у спектрах комбінаційного розсіювання з використанням диференціювання наведені у табл. 2.2.

Таблиця 2.2

#### Положення піків у спектрах раманівського розсіювання плівок ZnSe при використанні спектрофотометра TRIAX 320

$T_s = 373$ К		$T_s = 473$ К		$T_s = 553$ К		$T_s = 653$ К		$T_s = 673$ К	
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$E$ , eV	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$E$ , eV	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$E$ , eV	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$E$ , eV	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$E$ , eV
206,17	0,03	206,17	0,0256	206,17	0,03	206,17	0,03	206,16	0,03
249,78	0,03	248,51	0,0308	248,11	0,03	249,33	0,03	251,41	0,03
494,05	0,06	497,30	0,0617	491,29	0,06	500,56	0,06	499,85	0,06
645,65	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-
742,99	0,09	746,09	0,0925	734,69	0,09	749,35	0,09	748,69	0,09
994,23	0,12	994,88	0,1234	983,89	0,12	998,14	0,12	997,53	0,12
1103,23	0,14	1102,38	0,1367	-	-	-	-	1097,31	0,14

Продовження таблиці 2.2

-	-	-	-	-	-	1151,42	0,14	-	-
-	-	-	-	-	-	1251,26	0,16	-	-

-	-	-	-	1446,85	1,18	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1507,12	0,19	-	-
-	-	-	-	1559,64	0,19	-	-	-	-
1600,29	0,20	-	-	1599,95	0,20	-	-	-	-

Наявність у спектрах комбінаційного розсіювання фононних повторень LO мод високого порядку є характерною для монокристалічних зразків які мають якісну кристалічну структуру. Присутність цих піків на спектрах від полікристалічних плівок свідчить про їх високу кристалічну і оптичну якісну характеристику. Слід відзначити, що у спектрах були відсутні піки інтенсивності, пов'язані з іншими сполуками (оксидами, нітридами, сполуками металу та вуглецю), що вказує на високу хімічну чистоту досліджених плівок.

Імовірність виникнення РР-спектрів значно нижча, ніж розсіювання квантів світла, які мають частоту (довжину хвилі) світла, яке падає на кювету від джерела світла (так зване релеевське розсіювання). Це спричинює те, що інтенсивність РР-спектрів дуже мала. Крім того, передача енергії збудженою молекулою кванту світла, що падає на кювету, менша, ніж навпаки – квантом світла молекулі. Тому в КР-спектрах інтенсивність ліній стоксівської області більша, ніж антистоксівської. Принцип дії методу полягає у коливанні у деяких випадках і обертанні атомів в молекулі, яке комбінується з частотою падаючого світла на речовину, що досліджується; з'являються коливальні переходи, які обумовлені зміною поляризованості молекули з довжиною хвилі, яка відмінна ввід такої світла, що падає. Областю застосування РР-спектрометрії є якісний і кількісний аналіз речовин, визначення їх структури в поєднанні з іншими методами

Спектри комбінаційного розсіювання подібні ІЧ-спектрам, оскільки ті та інші обумовлені коливальними (у деяких випадках і обертальними) переходами в речовині, що досліджується. Проте правила відбору, які визначають спектральні лінії в ІЧ-спектрі та їх інтенсивність і ліній-супутників в РР-спектрі, відмінні. Тому тільки частина ліній в РР-спектрі співпадає з такими в ІЧ-спектрі. Інша частина ліній РР-

спектра відсутня в ІЧ-спектрах або має дуже малу інтенсивність. Також навпаки – не всім інтенсивним лініям в ІЧ-спектрі відповідають лінії в РР-спектрі.

Необхідно також враховувати те, що на відміну від ІЧ-спектрів, які обумовлені наявністю постійно існуючих диполів, в РР-спектрах з'являються переходи на енергетичні коливальні підрівні (іноді і на обертальні), які обумовлені зміною поляризованості молекул. [11]

Великою перевагою використання для аналізу РР-спектрів є можливість проводити дослідження у видимій та навіть у ближній УФ-області, коли при використанні тих же енергетичних переходів в ІЧ-спектрофотометрії необхідно використовувати менш зручні підходи в ІЧ-області. Дійсно, в РР-спектрах інтерес несе собою не абсолютне значення частоти спектральної лінії, а різниця частоти лінії-супутника та основної незміщеної лінії, яка відповідає світлу, яке збуджує молекули. Тому за вибору зручної частоти (довжини хвилі) для збудження, отримуємо РР-спектр в тій же області. Частота спектральних ліній супутників при цьому, звичайно, залежить від частоти світла, яке збуджує молекули, але різниця частот у всіх випадках залишається сталою для даної речовини.

Головний недолік РР-спектрофотометрії – низька чутливість. Зазвичай при використанні серійних РР-спектрометрів частка речовини, яка визначаються в суміші, має бути не менше 0,5– 1,0 %. Існують і більш чутливі такі прилади, але все ж таки не набагато. Основна причина цього – дуже мала інтенсивність ліній РР-спектру, про що вже йшла мова. Для підвищення чутливості РР-спектрометрів необхідно використовувати потужне джерело монохроматичного випромінювання для збудження молекул речовини, що досліджується. Раніше відомо, що для цього використовували одну з інтенсивних ліній Меркурію. З цією метою одну або декілька потужних ртутних ламп встановлювали в освітлювачі в абсолютній близькості від кювети спеціальної форми зі зразком, що аналізується. Розсіяне світло збирали в напрямленні, яке перпендикулярне до напрямку випромінювання, яке збуджує молекули речовини, що досліджується. Це розсіяне світло проектували на щілину спектрального приладу. Між ртутною лампою і кюветою розміщувався світлофільтр, який поглинав випромінювання з іншими довжинами хвиль, а пропускав тільки те, яке



і викликало збудження молекул речовини, що досліджувалася. Тому багато речовин, як відомо, розкладаються під дією УФ-світла, то в спектрофотометрах з ртутною лампою використовують для збудження молекул досліджуваної речовини спектральні лінії видимої області спектру.

В сучасних РР-спектрометрах джерелом монохроматичного і поляризованого світла використовують лазери. Це збільшує вартість КР-спектрометрів, але покращує їх чутливість. Зазвичай будова РР-спектрометрів подібна до будови спектрофотометрів, які використовуються для вимірювання іншими методами, зокрема у видимій і УФ-області. Принципова відмінність – застосування лазерів, а не комбінації призмного монохроматора і диференційної ґратки.

### **РОЗДІЛ 3**

### **РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ**

### 3.1. Спектри рекомбінаційного розсіювання плівок селеніду цинку, отриманих за низьких температур підкладки

Проаналізувавши літературні дані стало відомо, що морфологія поверхні, структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості і стехіометрія плівок селеніду цинку визначається фізикотехнологічними умовами їх нанесення. Найбільш суттєвими з них є температури конденсації  $T_s$  та випарування  $T_e$ . Виходячи з цього, в даному розділі ми будемо досліджувати вплив цих параметрів на основні властивості плівок ZnSe, отриманих методом конденсації у КЗО.

В результаті аналізу комплексних структурних досліджень стало відомо, що плівки ZnSe на неорієнтованих підкладках в інтервалі температур осадження  $T_s > 373$  К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки. При нижчих температурах конденсації отримати якісні плівки халькогенідів не можливо. В напівпровідникових шарах виникали напруження, очевидно, структурного походження, які призводили до розтріскування та подальшого руйнування плівок.

Від початку дослідження відбувалося утворення мілкокристалічного перехідного шару з наступним конусоподібним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно підкладці для плівок ZnSe з кубічною структурою рис. 3.1. Розмір кристалітів у перехідному шарі звичайно складав 0,01-0,02 мкм. Зростання неорієнтованих частинок перехідного шару відбувалося без коалесценції. [12]

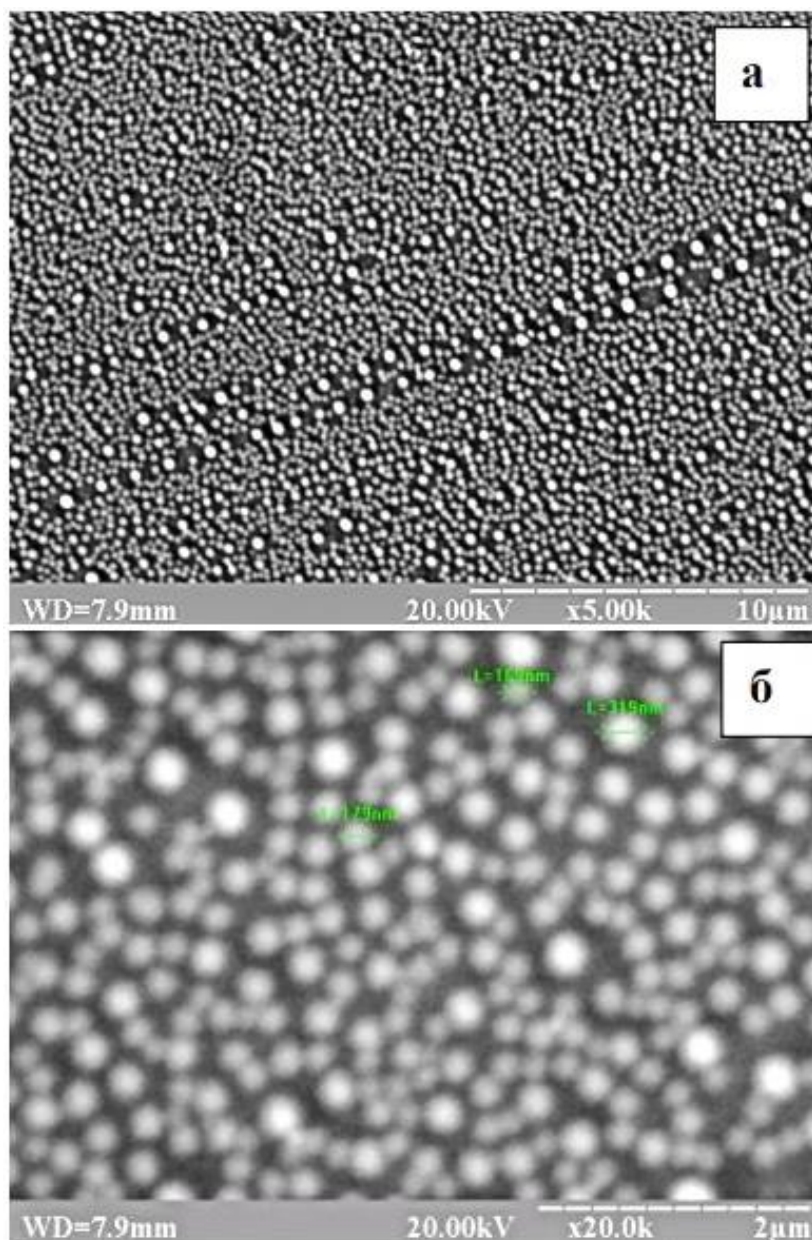


Рис 3.1. Електронно-мікроскопічні знімки острівцевої плівки селеніду цинку, отриманої при наступних фізико-технологічних умовах нанесення:  $T_e = 1073\text{ K}$ ;  $T_s = 373\text{ K}$  ( $M = 5000$  (а);  $M = 20000$  (б)).

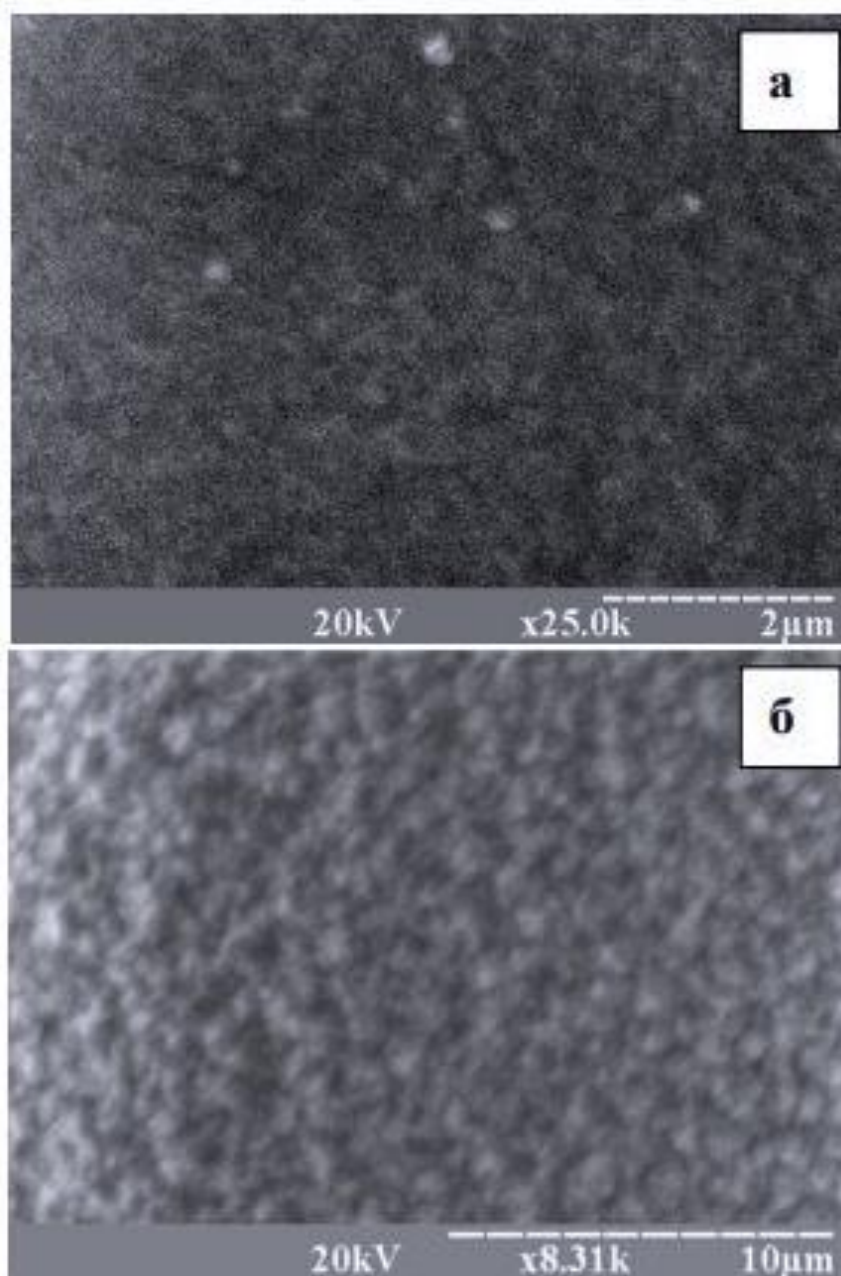


Рис. 3.2. Морфологія поверхні плівок ZnSe, отриманих при різних фізико-технологічних режимах,  $T_s$ , 373 К (а, б).

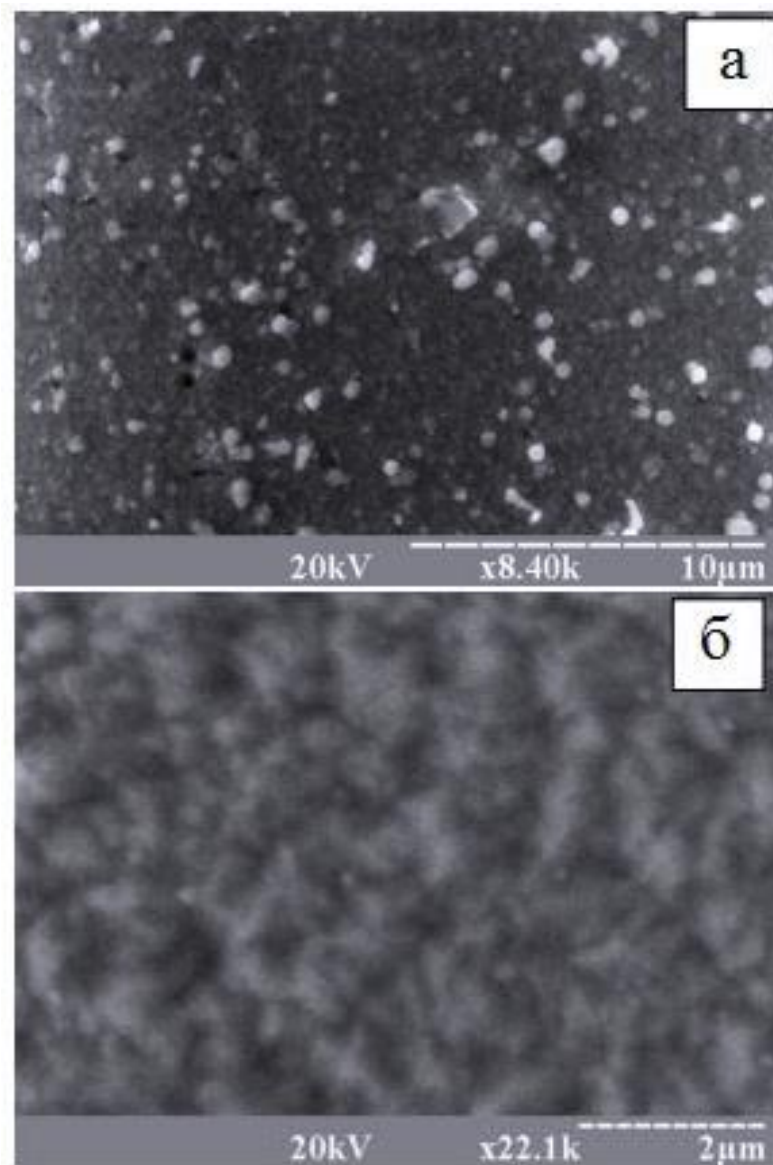


Рис. 3.3. Морфологія поверхні плівок ZnSe, отриманих при різних фізико-технологічних режимах,  $T_s$ , 473K (а, б).

Конденсати ZnSe мають невеликий розмір зерна. Це може бути обумовлено більш високою температурою плавлення селеніду цинку (1797 K), порівняно з іншими матеріалами сполук та їх різницею тисків при однакових температурах випаровування матеріалу, що приводить до збільшення пересичення пари ZnSe.

При  $T_s \leq 1/3T_m$  ( $T_m$  – температура плавлення матеріалу) внаслідок інтенсивного вторинного зародкоутворення на поверхні зерен, що перебувають на стадії росту, збільшення їх розмірів при збільшенні товщини плівок майже не відбувалося, а самі кристаліти набирали рівновісної форми. Для таких плівок характерним був малий розмір зерен, що не перевищував  $D = (0,1-0,3)$  мкм .

При низьких температурах конденсації спостерігається пошаровий ріст зерен плівок ZnSe, що підтверджують дані фрактограм. При підвищенні  $T_s$  до рівня  $1/3 T_m$  температури плавлення матеріалів спостерігалась зміна цього механізму росту на стовпчастий з аксіальною текстурою росту конденсатів для ZnSe.

### **3.2. Спектри рекомбінаційного розсіювання плівок селеніду цинку, отриманих за високих температур підкладки**

Спектри рекомбінаційного розсіювання плівок селеніду цинку отриманих за низьких температур в порівнянні з високими температурами підкладки при зростанні  $T_s$  їх середній розмір зростає. Особливо значне збільшення розміру зерна плівок ZnSe спостерігається при  $T_s > 673$  К (рис. 3.4). Це можна пояснити зміною режиму їх нанесення від молекулярного до газодинамічного та наближенням умов нанесення до термодинамічно рівноважних.

При температурах конденсації  $T_s < 773$  К (ZnSe) плівки росли за пошаровим механізмом. Для них була характерною дрібнодисперсна структура, а кристаліти розташовувалися один над одним. Вище наведеної температури, механізм росту змінювався на стовпчастий (рис. 3.5).



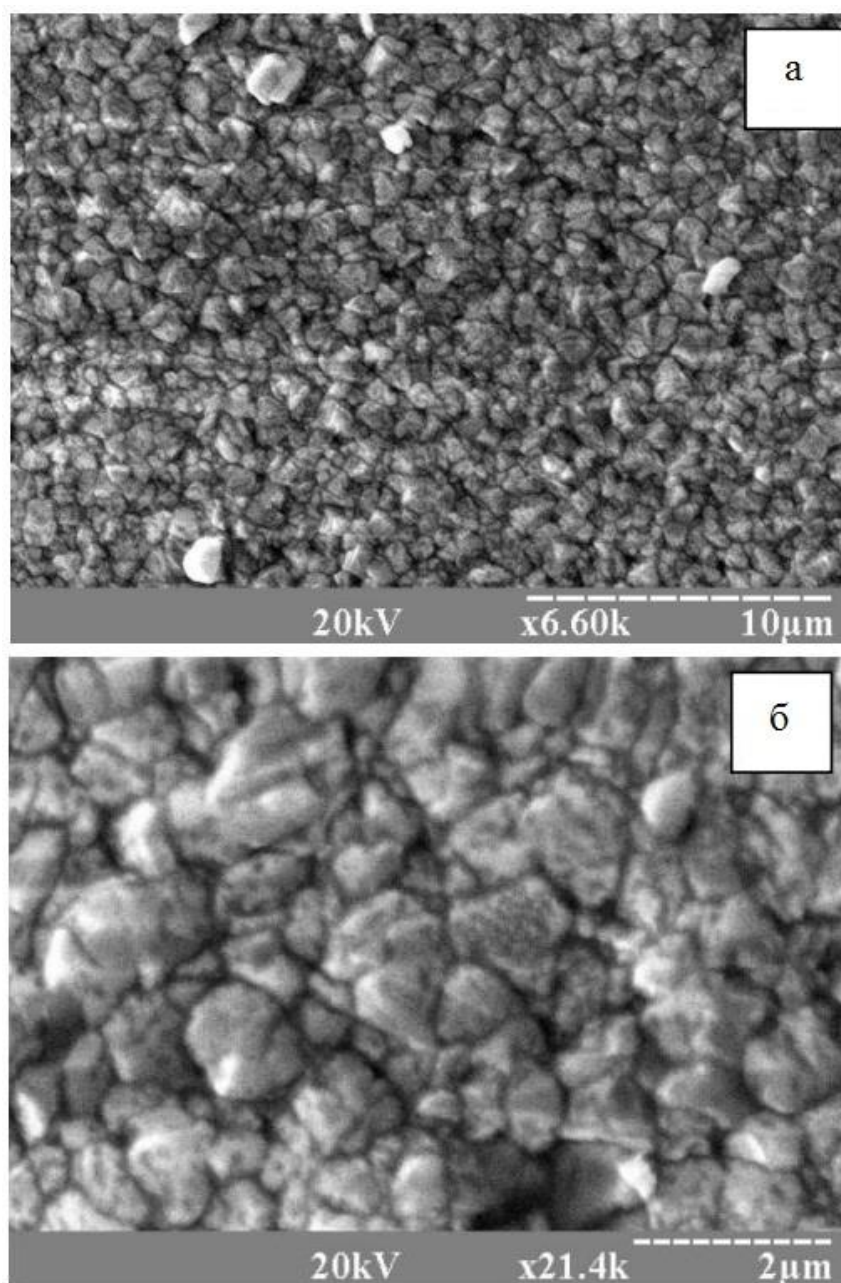


Рис. 3.4. Морфологія поверхні плівок ZnSe, отриманих при різних фізико-технологічних режимах,  $T_s$ , К: 673 (а, б).

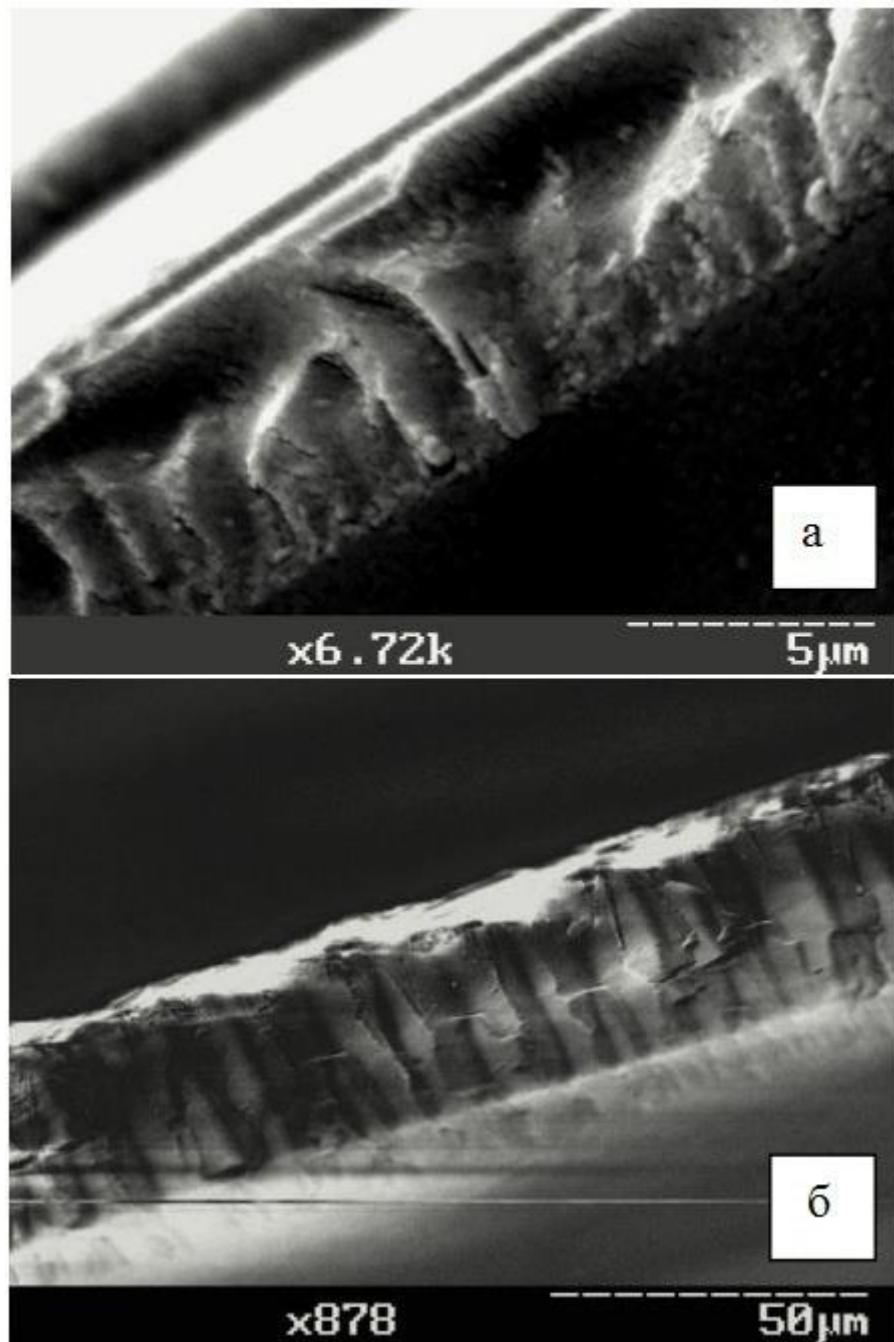


Рис. 3.5. Фрактограми плівок ZnSe ( $T_e = 1797$  К;  $M = 6720$  (а); 878 (б)), отриманих при різних температурах підкладки  $T_s$ , К: 673 (а); 773 (б).

Проаналізувавши ці роботи вчених я дійшов висновка, що для стовпчастих плівок характерним було суттєве збільшення розміру зерен у їх площині при збільшенні товщини шарів. При цьому, цей процес відбувався більш інтенсивно при малих значеннях  $l$ . Після деякої критичної товщини  $l_{кр}$ , яка залежала від умов конденсації, зростання розмірів кристалітів уповільнювалося внаслідок блокування близько розташованих зерен. В цьому випадку, в результаті вторинного



зародкоутворення, на поверхні плівок халькогенідів, поряд з великими кристалітами, у цілому ряді випадків спостерігалися зерна мілкої фракції. При наближенні умов конденсації до термодинамічно рівноважних, і зменшенні  $\Delta T$  до (30-100) К, формувалися плівки з яскраво вираженою стовпчастою структурою та майже однаковими за розмірами кристалітами.[13]

Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО та товщиною плівки  $l$ . При зростанні температури підкладки і товщини шару, зменшенні  $\Delta T$ , їх середній розмір в площині плівок зростає. При цьому, для конденсатів, отриманих в однакових умовах, розмір кристалітів визначався також видом матеріалу, що випаровувався. Так, в конденсатах, отриманих при  $T_s = 873$  К, він досягав  $D = 3-4$  мкм при товщині шарів ZnSe (1 - 1,5 мкм).

Для кубічної фази плівок ZnSe було підтверджено важливий фактор існування яскраво вираженої аксіальної текстури у всьому діапазоні досліджених температур конденсації (рис.3.6.). Ця текстура є звичайною для плівок ZnSe зі сфалеритною структурою, отриманих вакуумними методами. Залежність орієнтаційного фактора  $f$  від температури конденсації плівок селенідів  $T_s$  має складний характер.

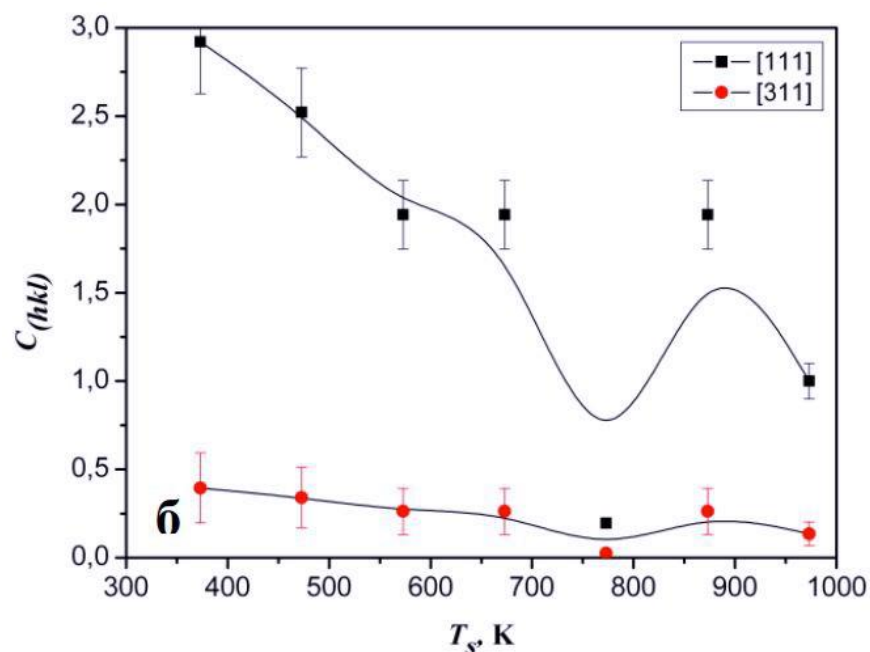


Рис. 3.6. Залежність полюсної густини  $C(hkl)$  від температури підкладки ZnSe (б).

В результаті комплексного дослідження морфології поверхні, структурних та субструктурних властивостей плівок ZnSe, отриманих при різних фізико-технологічних умовах випаровування було встановлено, що При підвищенні  $T_s$  до рівня 1/3 температури плавлення матеріалів спостерігалась зміна цього механізму росту на стовпчастий з аксіальною текстурою росту конденсатів [111] для ZnSe.

У результаті дослідження встановлено, що конденсати селенідів в основному мають однофазну кубічну (ZnSe) структуру. Однак у високотемпературних ZnSe спостерігається наявність слідів (на рівні декількох відсотків) метастабільної гексагональної (ZnSe) фази. В результаті аналізу досліджень були визначені області конденсації однофазних плівок стійкої структурної модифікації, придатні для використання у приладах електроніки зі стабільними у часі характеристиками.

Для визначення оптичної ширини забороненої зони матеріалів будувалися залежності  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (рис. 3.7.). У результаті їх аналізу встановлено, що при зростанні  $T_s$  від 373 до 973 К ширина ЗЗ ZnSe зменшується від  $E_g = 2,78$  еВ до 2,74 еВ.

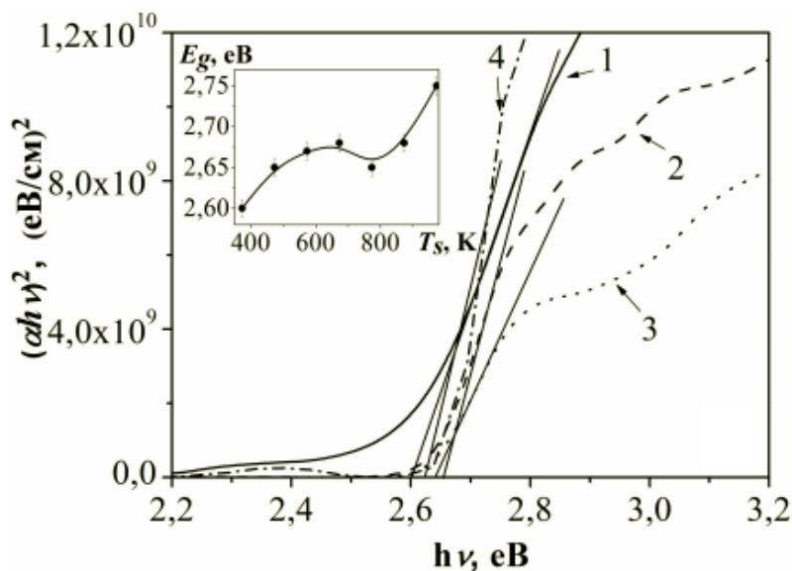


Рис. 3.7  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  – залежності плівок ZnSe отриманих при різних  $T_s$ , К: 1 – 373; 2 – 673; 3 – 773; 4 – 873. На вставках наведені залежності оптичної ширини ЗЗ матеріалів від температури підкладки  $T_s$ .

## ВИСНОВКИ

В ході кваліфікаційної роботи бакалавра було розглянуто, прочитано та використано декілька літературних джерел, які знаходяться у вільному доступі. В результаті аналізу літератури за темою «Явище рекомбінаційного розсіювання у напівпровідникових плівках селеніду цинку» увійшли такі дані:

1. Рекомбінаційного розсіювання світла – це розсіяння світла речовиною (кристалом, рідиною, газом), яке супроводиться зміною частоти розсіяного світла в речовині. Винайшли фізики Ч. В. Раман і К. С. Крішнан (1898— 1961 роках).

2. Раманівське розсіювання — непружне розсіювання світла, під час якого частота розсіяної хвилі змінюється на величину частоти власних коливань молекули. Випромінювання на частоті меншій ніж частота падаючої хвилі називається стоксовим.

3. За допомогою РР спектрів світла можна вимірювати частоти власних коливань молекул і кристалів. Це дає нам широкі можливості для ідентифікації речовин і дослідження перетворень, що відбуваються в них під впливом зовнішніх впливів.

4. Тонкі плівки селеніду цинку отримують різними фізичними і хімічними методами. Зокрема, вакуумна сублімація – цим методом отримують плівки з порошку вихідного матеріалу, який нагрівають у вакуумі при високій температурі. Після цього їх сублімують на підкладку з низькою температурою.

5. Головний недолік РР-спектрофотометрії – низька чутливість. При використанні серійних РР-спектрометрів частка речовини, яка визначалась в суміші, мала бути не менше 0,5– 1,0 %. Існують і більш чутливі такі прилади, але все ж таки не набагато.

6. В результаті аналізу комплексних структурних досліджень стало відомо, що плівки ZnSe на неорієнтованих підкладках в інтервалі температур осадження  $T_s > 373$  К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки.

7. Спектри РР плівок селеніду цинку отриманих за низьких температур в порівнянні з високими температурами підкладки при зростанні  $T_s$  їх середній розмір

зростає. Особливо значне збільшення розміру зерна плівок ZnSe спостерігається при  $T_s > 673$  К.

8. При температурах конденсації  $T_s < 773$  К (ZnSe) плівки росли за пошаровим механізмом. Для них була характерною дрібнодисперсна структура, а кристаліти розташовувалися один над одним.

9. У високотемпературних ZnSe спостерігається наявність слідів (на рівні декількох відсотків) метастабільної гексагональної (ZnSe) фази. В результаті аналізу досліджень були визначені області конденсації однофазних плівок стійкої структурної модифікації, придатні для використання у приладах електроніки зі стабільними у часі характеристиками.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. <https://inconsulting.com.ua/uk/ekspertyza-organichnyx-spoluk/ramanivska-spektroskopii.html> – Раманівська спектроскопія, дата доступу: 07.04.2023 р.
2. Комбінаційне розсіювання світла/ В. С. Горелик.//Соросовский образовательный журнал. – 1997. – V.6. - P.91-96.
3. [http://4ua.co.ua/physics/ta2ac78a5d53b88421216d37\\_0.html](http://4ua.co.ua/physics/ta2ac78a5d53b88421216d37_0.html) - Застосування спектроскопії комбінаційного розсіювання світла в медицині, дата доступу: 12.04.2023 р.
4. [https://uk.wikipedia.org/wiki/Раманівське\\_розсіяння](https://uk.wikipedia.org/wiki/Раманівське_розсіяння) - Раманівське розсіювання, дата доступу: 13.04.2023 р.
5. Бичкова А.В. Методика вивчення спектроскопії комбінаційного розсіювання з використанням комп'ютерних технологій на заняттях з предмету «Фізико-хімічні методи аналізу» дисс. кандидата педагогічних наук: Бичкової Аліни Віталіївни.- Кривий Ріг. 2018р. 94с.
6. Смалюк А.П. Вимушене комбінаційне розсіювання світла лазерних барвників у везикулярних полімерних плівках. дисс. , кандидата фізико-математичних наук, доцент: Смалюка Андрія Павловича. – Київ. 2021р. 136с.
7. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/595/spektroskopiya-kombinacijnogo-rozsiyuvannya-svitla> - СПЕКТРОСКОПІЯ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА, дата доступу 17.04.2023 р.
8. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І., Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів. Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
9. Іващенко М.М. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок  $\text{CdSe}$  та  $\text{ZnSe}$  і гетеропереходів на їх основі. дисс. кандидата фізико-математичних наук: Іващенко Максима Миколайовича. – Суми . 2014р. 163с.
10. Синтез напівпровідникових тонких плівок цинк сульфіді і цинк селеніді. Огляд/ М. А. Созанський, П. Й. Шаповал, Й. Й. Ятчишин// Аналітична хімія. Фізична та колоїдна хімія. Неорганічна хімія. Органічна хімія. – Львів: Львівська політехніка, 2018р, С.2-8.

11. Мельничук Д.О. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики/С.Д. Мельничук, В.М. Войціцький, В.А. Грищенко. – Київ: ЦП «Компринт», 2016р. – 289с.

12. Іващенко М.М. Структурні та оптичні властивості напівпровідникових плівок CdSe та ZnSe / М.М. Іващенко, А.С. Опанасюк, С.М. Данильченко // Матеріали 4ї Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології «СЕМСТ4». – Одеса, 2010 р. – С. 205.

13. Покалюк Ю.І. Субструктурні особливості плівок селеніду цинку, отриманих на не орієнтуючі підкладки / Ю.І. Покалюк, М.М. Іващенко, С.М. Данильченко // Матеріали науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (ФЕЕ-2011). – Суми, 2011 р. – С. 36.