МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ СУМСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра прикладної фізики

Комплексна курсова робота

ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ

Студент групи ЕПз – 61к Герасименко Б.В.

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

Нормоконтроль,
ст. викладач, к.т.н. О.Д. Динник

Конотоп 2020

РЕФЕРАТ

Об’єктом дослідження кваліфікаційної роботи є оптичні характеристики плівок халькогенідів.

Мета роботи полягає у дослідженні, огляді літературних джерел, визначення параметрів та оптичних характеристик плівок халькогенідів.

Досліджено структурну та оптичну еволюцію тонких плівок ZnS, одержаних осадженням атомного шару (ALD) з діетилцинку (DEZ) та 1,5-пентандітіолу (PDT) як попередників цинку та сірки. Осаджений шар ZnS (близько 60 нм) є аморфним, зі значним надлишком S.

Після відпалу стехіометрія покращилася при температурі відпалу ≥400 ° C і часу відпалу ≥2 год., А стехіометрія 1: 1 була отримана при відпалі при температурі 500 ° C протягом 4 год. ZnS кристалізувався у дрібні кристаліти (1–7 нм) з кубічною сфалеритовою структурою, які залишалися стабільними при застосованих умовах відпалу.

Розмір кристалітів (D), як правило, зменшувався при температурі відпалу, відповідно до даних ЕДС (зменшення вмісту S і Zn з температурою відпалу); Dдля зразків, відпалених при температурі 600 ° C (за час ≤2 год), завжди було найменшим.

Як відбивна, так і еліпсометрична спектри показали характеристики, характерні для квантового утримання (виразні занурення / піки в УФ-спектральній області).

Робота викладена на _33_ сторінках, у тому числі включає _11_ рисунків, _4_ таблиць, список цитованої літератури із _27_ джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ОСАДЖЕННЯ АТОМНОГО ШАРУ (ALD), ТОНКІ ПЛІВКИ ZNS, ВІДПАЛ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

ЗМІСТ

ВСТУП…….4
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДІВ……..…….……..6
1.1.Метод ALD та режим PSI для плівок ZnS ……..……...6
1.2.Ренгенівська спектрометрія та дифрактограма плівки ZnS ……..…….10
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ……...……12
2.1. Процес відпалювання зразків…….....12
2.2 Оптичні властивості ZnS……..…….....18
РОЗДІЛ 3 ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ZnTe…..…….25
3.1Дослідження оптичних властивостей ……..…25
3.2 Розрахунок показників заломлення (n) за методом Swanepoel……...…27
ВИСНОВКИ……..30
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…….31

ВСТУП

Сульфід цинку (ZnS) - один з найважливіших напівпровідників, широко застосовуваний в оптоелектроніці , лазерах та фотоелектричних елементах, фотокаталізі [1].

Широкий інтерес до ZnS має своє походження в його властивостях. Серед цих властивостей найбільш привабливими ознаками є широкий і прямий зазор (3,6–3,8 еВ), високий показник заломлення при кімнатній температурі (2,35) та висока пропускання від видимого до інфрачервоного (до 12 мкм) діапазону.

Через високу діелектричну постійну, відмінні ізоляційні властивості та виняткову хімічну стійкість, ZnS вважається одним з найважливіших пасиваційних матеріалів для напівпровідникових приладів, особливо для масивів високого відношення на основі HgCdTe.

Останнім часом квантові точки ZnS (КТ) привернули значну увагу завдяки їх широким біомедичним (флуоресцентні зонди) та сенсорним застосуванням.

Майбутні пристрої потребують техніки з ідеальною сумісністю для підготовки шарів ZnS на будь-якій складній поверхні. Осадження атомного шару (АЛД) - це метод, який характеризується сумісністю, порівнянною з іншими методами. Завдяки самообмежувальній реакції на поверхні між молекулами газоподібних попередників та хімічними групами на субстраті можна вирощувати рівномірні шари з високим співвідношенням сторін та тривимірними структурованими матеріалами. ZnS був одним з найдавніших матеріалів, що вирощували АЛД.

Для виготовлення плівок ZnS за допомогою ALD використовуються різні цинк (Zn) -прекурсори, включаючи ZnCl 2, ZnMe 2], і ZnEt 2. Серед попередників Zn діетилцинк (ZnEt 2 або DEZ) особливо привабливий, завдяки високому тиску пари та можливості вирощування ZnS навіть при низьких температурах осадження. На відміну від широкого діапазону доступних попередників Zn, S-попередник для ZnS зазвичай є сполукою H 2 S, який є дуже

легкозаймистим і високотоксичним газом. Токсичність та висока тенденція до забруднення під час осадження вкрай небажані, особливо для біомедичних та чутливих застосувань.

Тому особливо необхідний більш безпечний S-попередник. Нещодавно Ко та ін. Запропонували новий органічний попередник, 1,5-пентандітіол (PDT) для сірки. Плівки ZnS були успішно вирощені на субстратах з атомною точністю шляхом повторення самообмежуючої хемосорбції DEZ і PDT як попередників Zn і S відповідно. [1]

Однак отримані шари ZnS були аморфними. Оскільки для більшості застосувань ZnS потрібні кристалічні або полікристалічні форми ZnS (краще для оптичних чи оптико-електричних показників), тут ми вивчили структурну та оптичну еволюцію тонких плівок ZnS, приготованих з DEZ та PDT після різних методів відпалу.

Структурні зміни плівок ZnS, вирощених із сполук DEZ та PDT, раніше не вивчалися. Більше того, відомо, що плівки ZnS, нанесені ALD, існують як у кубічній (сфалеритній), так і в гексагональній (вюрцитовій) кристалічній формі. Було показано, що плівки ZnS, осаджені при температурі нижче 400° C, переважно кубічні. Кубічна та шестикутна фаза також можуть співіснувати у широкому температурному діапазоні (225–400° C).

РОЗДІЛ1
СТРУКТУРНА ТА ОПТИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВОК ZnS

1.1 Метод ALD та режим PSI для плівок ZnS

Тонкі плівки ZnS наносяться на підкладку кремнію (Si) методом ALD за допомогою реактора Picosun SUNALE R-200 ALD в режимі однієї пластини. Осадження проводиться при 150 ° C з дієтилцинком (DEZ) та 1,5-пентандітіолом (PDT) в якості попередників. PDT випарювання з гарячого джерела Picohot 200, що тримався при 55° C. DEZ витримувалися при температурі 20° C для отримання достатнього поверхневого тиску пари. [2]

Азот (99,999%) використовується в якості носія і продувки газу. Типовий цикл осадження АЛД складався:

- з імпульсу;
- продувки ;
- ПДТ імпульсу;
- продувки з часу синхронізації 0,2s , 4s , 0,3s . 4s відповідно.

Швидкість осадження плівки ZnS становить 0,09 Å, цикл при вимірюванні після 500–2500 циклів осадження, внаслідок чого товщина плівки становила приблизно. 60 нм.

Зразки відпалюються в трубній печі Nabertherm R80, 750/12-B170 в атмосфері аргону (99,999%). Було підготовлено та досліджено п’ять зразків, один зразок без відпалу («відкладений» зразок) та чотири зразки, піддані відпалу при температурі 300, 400, 500 та 600 ° C, зі збільшенням часу відпалу в межах 0,5–4 год.

Мікроаналіз хімічного складу проводиться за допомогою польового емісійного скануючого електронного мікроскопа FE-SEM (FEI, Quanta), оснащеного енергетично-дисперсійним рентгенівським спектрометром (EDS). Аналіз хімічного складу проводили при 5 кВ, збільшення 200, пляма 2,0 та при

постійній відстані зразків до детектора (WD = 10). Кожне вимірювання повторювалося три рази, і для визначення хімічного складу досліджуваних зразків було проведено в середньому три вимірювання.

Склад вибраних тонких плівок, що відкладаються, визначено за допомогою аналізу виявлення віддаленої еластичної віддачі (TOF-ERDA). У цьому способі важкий іонний промінь 11,9 МеВ 63 Cu 6+ спрямовується до зразка, а час польоту (швидкість) та енергія віддалених атомів зразка вимірюється детекторним телескопом під 41° до напрямку променя. Незалежне вимірювання швидкості та енергії віддалених атомів дозволяє їх диференціювати відповідно до їх маси. Профілі елементарної глибини визначали за допомогою відомої геометрії, перерізів пружного розсіювання та зусиль, що зупиняються [3].

Аналіз рентгенівської дифракції (XRD) проводиться за допомогою методики рентгенівської дифракції пасовищ (GI XRD) на основі випромінювання Co K α1 (λ = 1,78892 Å) з використанням системи Rigaku Ultima IV з паралельним променевим режимом випромінювання. Розмір кристалів і деформація були розраховані на основі теорії Гельдера – Вагнера (1), яка, на відміну від теорії Вільямсона – Холла, пропонує більш достовірні дані для відображень під малим та проміжним кутом, ніж у більших кутах дифракції [4]:

$$\left(\frac{\beta}{\text{загар}}\right)^2_{\theta} = \frac{\text{K} * \lambda}{D} * \frac{\beta}{tan\theta * sin\theta} + 16\varepsilon^2 \quad (1)$$

де β - цілісна ширина, залежно від розміру кристаліту та мікронапруження (у радіанах);

Θ - кут багга (у радіанах);

K - фактор форми (безрозмірний);

λ - довжина хвилі рентгена (в Ангстремі);

D - розмір кристаліту (в ангстремі);

ε - мікронапруга (ε =Δ dr, де d - відстань між площинами решітки).

Вимірювання еліпсометрії проводиться за допомогою спектроскопічного еліпсометра з змінним кутом Sentech SE 850. Дані були отримані під кутом падіння 70°. Система в основному використовується для тонкоплівкової характеристики в широкому спектральному діапазоні 240–2400 нм. В результаті еліпсометричних вимірювань виходять два параметри Ψ і Δ.

Параметр Ψ - відношення амплітуди p- і s-поляризації, а Δ - різниця фаз між поляризаціями p- і s. Параметри Ψ і Δ визначаються із співвідношення коефіцієнтів відбиття амплітуди (r p , r s) або коефіцієнтів пропускання (t p , t s) для p- і s-поляризації [32]:rprc= tan (Ψ) exp (i Δ) або тртс= tan (Ψ) exp (i Δ).

Шорсткість поверхонь зразків визначаються за допомогою оптичного профіля (Veeco / Wyko NT1100). [4]

Режим PSI використовується для вимірювання топографій гладких поверхонь (розриви на поверхні повинні бути менше 150 нм). Вертикальна роздільна здатність вимірювань в режимі PSI може досягти шкали субнонометра. У цьому режимі використовується монохроматичне світло, а топографія поверхні отримується шляхом вимірювання положення та форми інтерференційних бахроми на зразку.Спектри відбиття зразків, відпалених протягом 0,5 год, вимірюються за допомогою спектрометра PerkinElmer Lambda 900 з інтегруючою сферою PELA 1001. Зразки тез вимірюються в діапазоні 250–800 нм. Інші зразки вимірюються за допомогою спектрометра PerkinElmer Lambda 650 із 150 мм інтегруючою сферою в діапазоні 200–800 нм із кроком 1 нм та роздільною здатністю та часом інтеграції 500 мс. Через невеликі розміри зразків застосовується променевий конденсатор. Сфера налаштовується на збирання як дзеркального, так і розсіяного відбиття. Чистий зразок Si був використаний як 100% відбиття. На рис.1. 1 зображено, зображення що дає SEM (лівий стовпчик) та 3D-виходи, отримані за допомогою оптичного поверхневого профілера Veeco / Wyko NT-1100 TM в реальному часі (правий стовпчик) для плівки ZnS перед відпалюванням (рис.1.1 a, f) і після відпалу протягом 1 год при 300 ° C (рис.1.1. b, g), 400 ° C (рис.1.1. c, h), 500 ° C (рис.1.1. d, i) і 600 ° C (рис.1.1. e, j) відповідно, продемонстровано. Як видно, поверхня

плівок ZnS дуже гладка, без видимих тріщин або дефектів, як і після обробки відпалу.

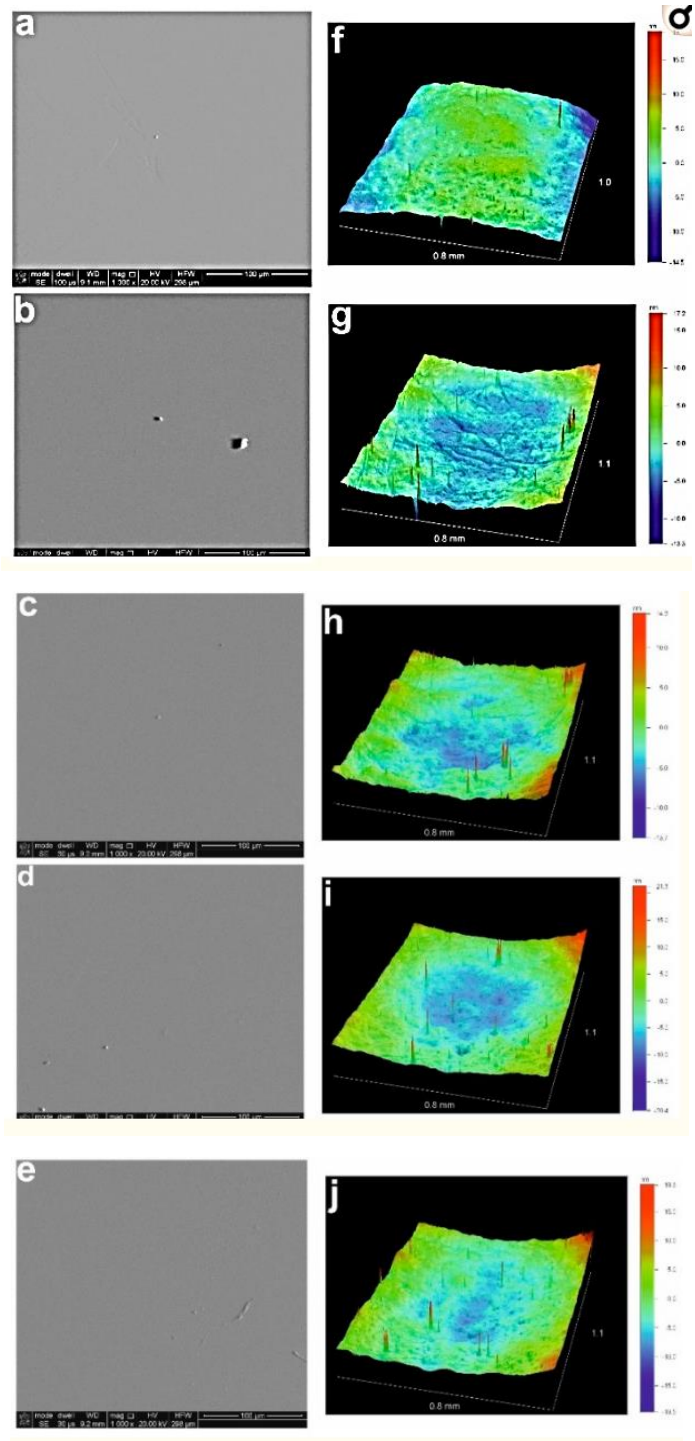

Рис.1.1. SEM-зображення (лівий стовпчик) та 3D-виходи, отримані за допомогою оптичного оптичного поверхневого профіля Veeco / Wyko NT-1100 TM в реальному часі (правий стовпчик) для плівки ZnS до відпалу (a , f) та після відпалу протягом 1 год при 300 ° C (b , g), 400 ° C (c , h), 500 ° C (d , i) і 600 ° C (e , j) відповідно [5]

1.2 Ренгенівська спектрометрія та дифрактограма плівки ZnS

На рис.1.2 показано середній вміст цинку (Zn), сірки (S), вуглецю (C) та кисню (O), виміряних ЕДС, як функція температури відпалу в різні періоди відпалу.

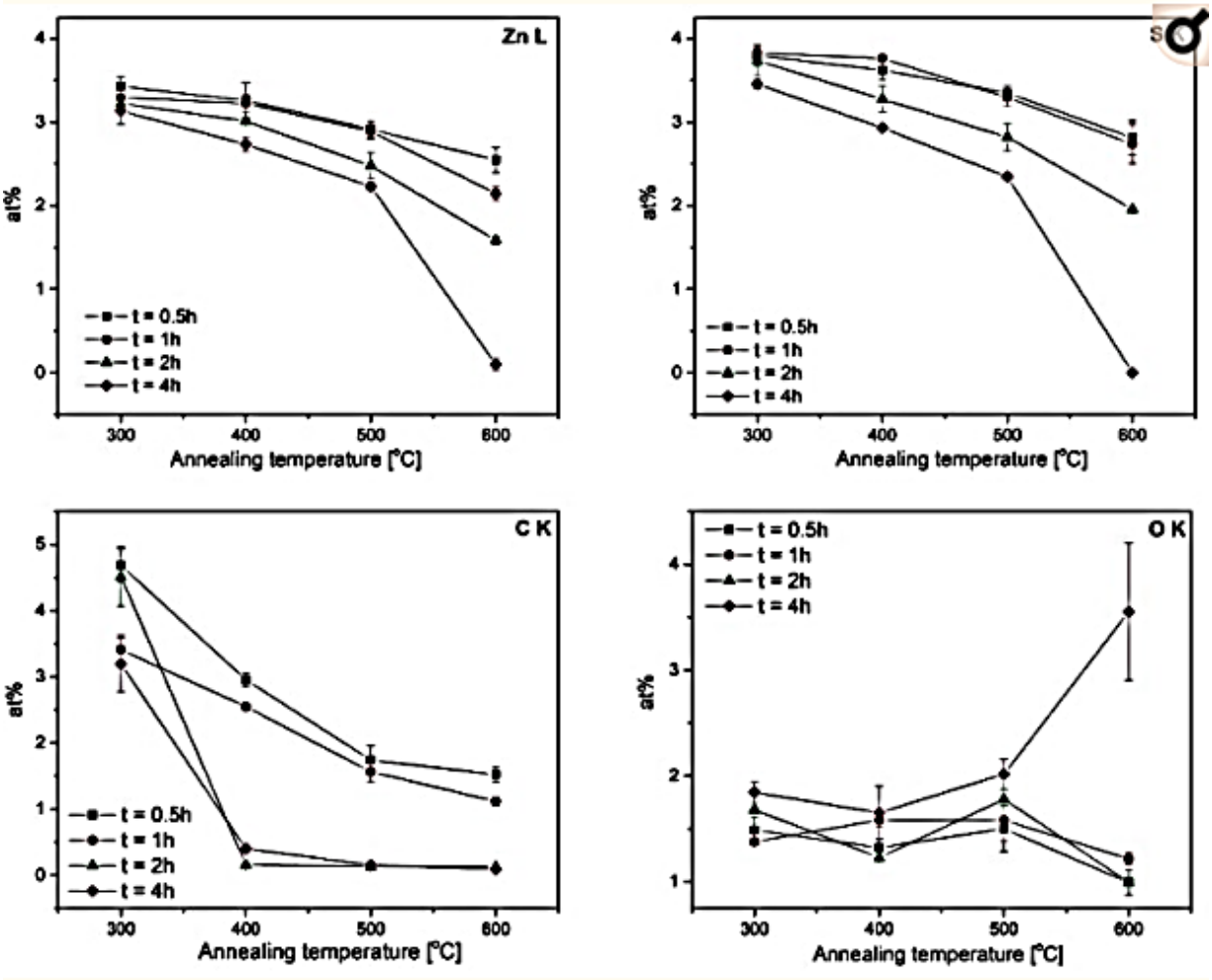

Рис.1.2. Елементно-дисперсійний аналіз рентгенівського спектрометра (ЕЦП) при прискорювальній напрузі 5 кВ: середня концентрація Zn, S, C та O (у%) у шарах ZnS після відпалу протягом 0,5, 1, 2 та 4 год як функція температури відпалу [7]

Великі римські літери K і L позначають характерні рентгенівські лінії, що виникають в результаті переходу електронів між внутрішніми орбітами в заданому елементі. Згідно з вимірюваннями TOF-ERDA, плівки, що наносяться,

мали відношення 1: 2 Zn: S та відносно високий вміст C та H 51 і 27 ат% відповідно.

Це вказує на відносно низьку реакційну здатність попередників, оскільки осадження при 350 ° C призвели до 1: 1 стехіометричних плівок із вмістом H та вуглецю <1,5 та <0,5%% відповідно.

Вміст кисню становив 3 ат.% При осіданні при 150 ° C і знизився до 1,5 при% при 350 ° C. Однак спостерігалося чітке зниження концентрації Zn, S та C у плівках, осаджених при 150 ° C під час відпалу.

Під час відпалу крапля вмісту C вказувала на видалення залишків домішок з попередників з неповними реакціями.

Вміст вуглецю опустився до межі виявлення після відпалу при температурі 400, 500 та 600° C протягом 2 та 4 год.

Зразки, що відпалювались протягом більш короткого часу (0,5 та 1 год) та при відносно низьких температурах (300 ° C), проте демонстрували відносно велику кількість вуглецю, що дозволяє припустити, що умови відпалу були недостатніми для позбавлення від залишкового вуглецю. [8]

Кисень залишався більш-менш на однаковому рівні для всіх зразків, за винятком того, у якому відсутні елементи Zn, S та C, що, швидше за все, було пов'язано з оксигенацією субстратів Si після впливу повітря.

Вміст вуглецю опустився до межі виявлення після відпалу при температурі 400, 500 та 600 ° C протягом 2 та 4 год.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Процес відпалювання зразків

Зразки, що відпалювались протягом більш короткого часу (0,5 та 1 год) та при відносно низьких температурах (300 ° C), проте демонстрували відносно велику кількість вуглецю, що дозволяє припустити, що умови відпалу були недостатніми для позбавлення від залишкового вуглецю.

Кисень залишався більш-менш на однаковому рівні для всіх зразків, за винятком того, у якому відсутні елементи Zn, S та C, що, швидше за все, було пов'язано з оксигенацією субстратів Si після впливу повітря.

Вміст вуглецю опустився до межі виявлення після відпалу при температурі 400, 500 та 600 ° C протягом 2 та 4 год.

Зразки, що відпалювались протягом більш короткого часу (0,5 та 1 год) та при відносно низьких температурах (300 ° C), проте демонстрували відносно велику кількість вуглецю, що дозволяє припустити, що умови відпалу були недостатніми для позбавлення від залишкового вуглецю. [9]

В таблиці 2.1, вміст Zn і S у всіх зразках порівнюється.

Перш за все, вміст як Zn, так і S суттєво знизився у зразках, що піддаються процедурам відпалу, порівняно з зразком без відпалу (зразок «як депонований»).

Більше того, зниження S було, безумовно, більш вираженим (більш ніж у 2,5 рази) порівняно зі зниженням Zn, що може бути пов’язано з нижчим тиском пари першого.

Тим не менш, у більшості зразків можна спостерігати надлишок S над Zn. Стехіометрія покращувалася при температурі відпалу ≥400 ° C та часу відпалу ≥2 год., І це було майже ідеальним для зразка, відпаленого при 500 ° C протягом 4 год.

Надлишок S над Zn у зразках, відпалених за коротший час (0,5 та 1 год), що супроводжується відносно великою кількістю C у цих зразках,

На рис.2.1 показано рентгенограми зразків, відпалених при температурі (T) 300, 400, 500 та 600 ° як функція часу відпалу.

Зразок до відпалу (зразок "на зберігання") був аморфним (відображення в картині XRD не було виявлено). [10]

Положення найбільш виражених піків у шаблонах відповідали кристалографічним площинам (111), (220) та (311) кубічного ZnS (PDF номер 01-072-4841).

У деяких зразках також було видно відображення від підкладки Si (позначена червоною зіркою, PDF номер 00-027-1402).

Положення піків (220) та (311) коливалося приблизно в 0,6 градусів, що можна віднести до наявності у деяких зразках побратимих сфалеритів або тому, що кристаліти ZnS побудовані із суміші обох сфалеритів та щільно здвоєні сфалерити.

Висловлювались припущення, що утворення сфалериту (111) -twned відбудеться при високій температурі та зі швидкою швидкістю росту кристалів.

Нагрівання тонких плівок ZnS після осадження ALD може сприяти швидкому зростанню кристалів, а отже, і умов для формування близнюків.

Пік, позначений знаком питання у дужках (зразок, відпалений при 300 ° C протягом 4 год), не вдалося ідентифікувати, і він не був віднесений до жодної з можливих кристалографічних фаз. [11]

Таблиця 2.1 Середня концентрація Zn і S (у%) у тонких плівках Zn – S, виміряна EPC при 5 кВ.

Таблиця 2.1

Темп	**Zn L**					**СК**				
	Як отримано	**0,5 год**	**1 год**	**2 год**	**4 год**	**Як отримано**	**0,5 год**	**1 год**	**2 год**	**4 год**
-	3,65 ± 0,04					8,75 ± 0,23				
300 ° C	-	3,42 ± 0,11	3,29 ± 0,14	3,22 ± 0,06	3,14 ± 0,15	-	3,80 ± 0,12	3,83 ± 0,06	3,74 ± 0,18	3,45 ± 0,05
400 ° C		3,26 ± 0,22	3,22 ± 0,11	3,01 ± 0,04	2,73 ± 0,08		3,62 ± 0,12	3,76 ± 0,02	3,27 ± 0,16	2,93 ± 0,01
500 ° C		2,91 ± 0,01	2,89 ± 0,09	2,48 ± 0,15	2,23 ± 0,05		3,35 ± 0,08	3,30 ± 0,01	2,82 ± 0,16	2,35 ± 0,04
600 ° C		2,55 ± 0,15	2,14 ± 0,08	1,58 ± 0,05	0,10 ± 0,07		2,81 ± 0,20	2,74 ± 0,23	1,96 ± 0,02	0,00 ± 0,00

Отже, це могло виникнути від випадкового відображення від краю зразка або від власника зразка.

Більше того, з рентгенівських моделей можна зробити висновок, що кристалічність зразків систематично покращувалася із часом та температурою відпалу (інтенсивність пікових рентгенівських частот зростала). [12]

Загалом, пікова інтенсивність дифракції визначалася розташуванням атомів у всьому кристалі. Тому більш різкі та інтенсивні піки означали кращу впорядкованість атомів у кубічній клітині ZnS. Для зразка, відпаленого при температурі 600° C протягом 4 год, не було відбитків XRD внаслідок

випаровування елементів Zn і S за тривалого часу відпалу при цій високій температурі.

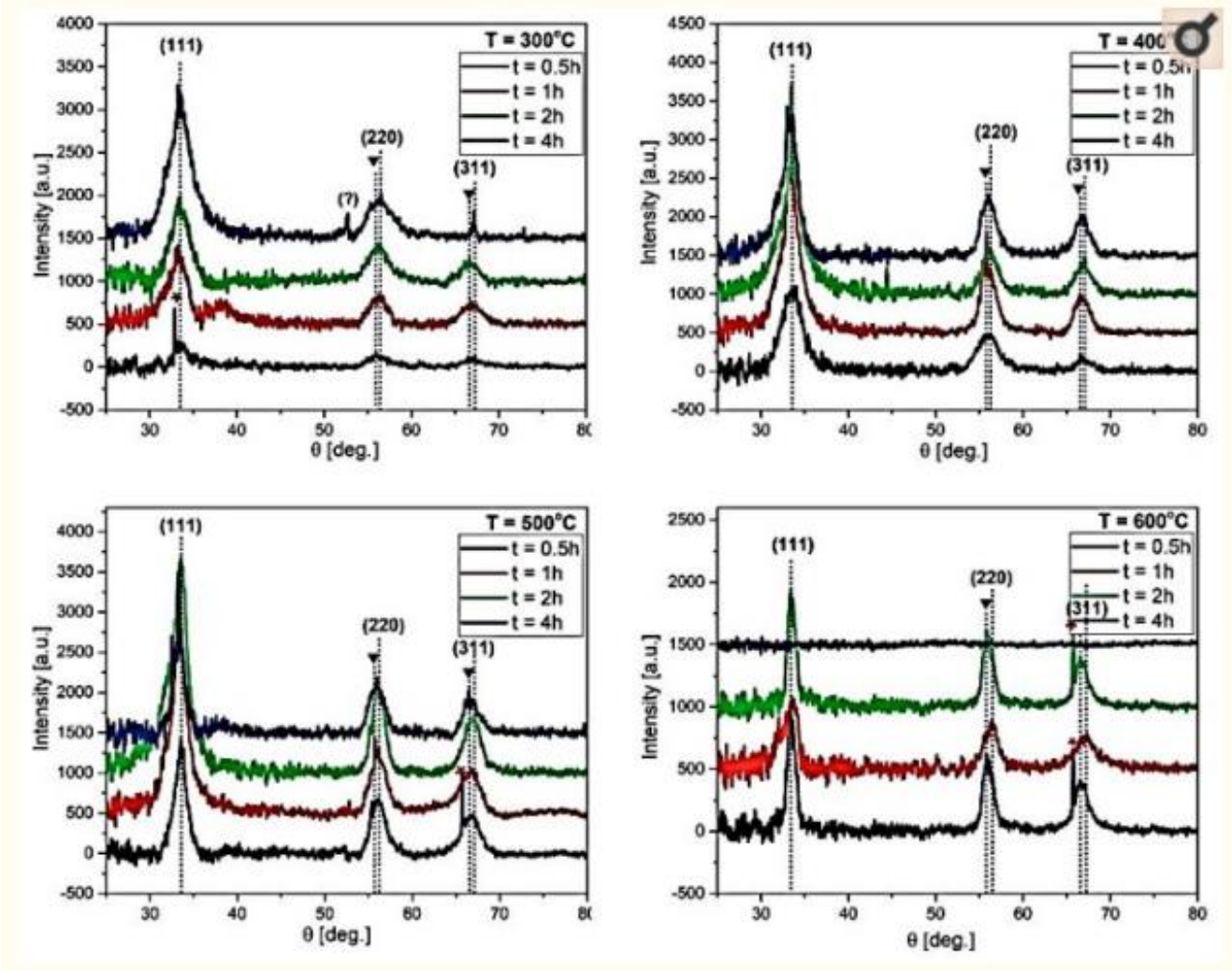

Рис.2.1. Рентгенівська дифрактограма (XRD) зразків, відпалених при температурі 300, 400, 500 та 600 ° C в різні періоди відпалу (t) 0,5, 1, 2 та 4 год. Символ червоної зірки позначає відображення, що походять від підкладки Si; перевернуті трикутники вказують на ймовірні відбиття від спареного сфалериту [13]

В таблиці 2.2 окрім положення піку та розширення, збираються величини розміру кристаліту (D) та мікронапруження, обчислені за методом Гельдера-Вагнера. Дані також проілюстровані в рис.2.2.

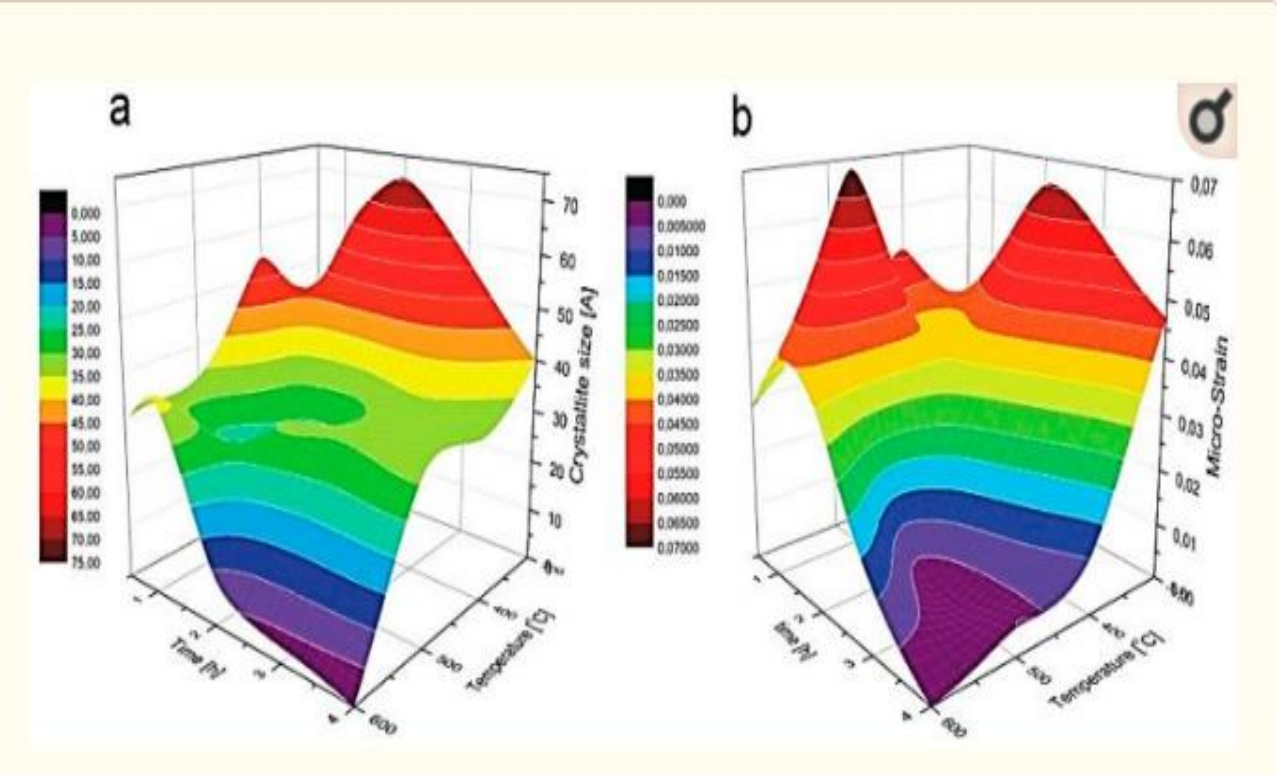

Рис.2.2. 3D-графіки, що представляють розмір кристаліту с (a) і мікронапруження (b) як функцію часу і температури відпалу для досліджуваних тонких плівок ZnS. [14]

Видно, що за час відпалу ≥2 год спостерігалася тенденція до зменшення розміру кристаліту та деформації грат із температурою відпалу.

Однак ця тенденція була не настільки очевидною для зразків, відпалених протягом коротших разів (0,5 та 1 год), хоча D для зразків, відпалених при температурі 600 ° C (за час ≤2 год), завжди була найменшою.

Це може бути пов'язано з наявністю великої кількості вуглецю та надлишком сірки в цих зразках, що може сприяти утворенню, відмінному від кубічних твердотільних фаз. [15]

Завдяки сильному відштовхуванню між S і C та незначною взаємною розчинністю Zn, S та C, було утворено цинк із графітом, моноклінічним β-сіркою або шестикутним цинком, які більш імовірні в цій конфігурації.

Таблиця 2.2 Положення піку і розширення, розмір кристаліту та параметри мікро-деформації визначаються за допомогою рентгенівських вимірювань тонких плівок ZnS після процесів відпалу.

Таблиця 2.2

0,5 год	**Пікове положення (розширення) [2θ]**			**Розмір кристаліту *D* [Å]**	**Мікро-штам *e* × 10 ³**
	(111)	**(220)**	**(311)**		
300 ° C	33.07 (2.10)	55,84 (1,40)	67,05 (2,50)	37.42	38,97
400 ° C	33,71 (3,00)	56,31 (02,44)	66,56 (1,00)	53,85	51.42
500 ° C	33,65 (1,89)	55,98 (2,02)	66,69 (1,20)	33,73	36.14
600 ° C	33,36 (1,76)	56,08 (1,90)	66,92 (1,62)	30.65	28.28
1 год	**Пікове положення (розширення) [2θ]**			**Розмір кристаліту *D* [Å]**	**Мікро-штам *e* × 10 ³**
	(111)	**(220)**	**(311)**		
300 ° C	33,50 (3,19)	56,31 (2,54)	66,84 (3,50)	56,61	47,50
400 ° C	33,18 (1,99)	55,37 (1,80)	66,59 (2,01)	35.07	36.32
500 ° C	33,28 (1,69)	56,00 (2,07)	66,97 (3,02)	23.93	69,42
600 ° C	33,94 (2,10)	56,57 (1,89)	67,30 (2,08)	37.09	37,91
2 год	**Пікове положення (розширення) [2θ]**			**Розмір кристаліту *D* [Å]**	**Мікро-штам *e* × 10 ³**
	(111)	**(220)**	**(311)**		
300 ° C	33,40 (3,85)	56,19 (2,00)	66,61 (2,80)	70,52	65.10
400 ° C	33,45 (1,75)	56,11 (2,12)	66,75 (2,20)	27.69	36.32
500 ° C	33,51 (1,83)	56,04 (1,79)	67,02 (2,28)	30,81	12.50
600 ° C	33,30 (0,60)	55,76 (0,69)	66,50 (1,00)	08.93	33,91

4 год	**Пікове положення (розширення) [2θ]**			**Розмір кристаліту *D* [Å]**	**Мікро-штам *e* × 10 ^{3}**
	(111)	**(220)**	**(311)**		
300 ° C	33,27 (2,21)	55,84 (1,80)	67,05 (1,43)	40.04	46,90
400 ° C	33,12 (1,83)	55,89 (2,06)	66,62 (1,97)	30,87	10,61
500 ° C	33,35 (1,90)	55,82 (2,02)	66,41 (2,23)	31,71	05.00
600 ° C	-	-	-	-	-

Невелика частина цих кристалографічних форм, хоча XRD не виявляється, може вплинути на форму піка з кубічних (111), (220) та (311) кристалографічних площин і ускладнити визначення як розміру кристаліту, так і параметрів деформації решітки. [16]

2.2. Оптичні властивості ZnS

На рис.2.3 зображено спектри відбиття тонких плівок ZnS до та після відпалу. Як видно, спектр відбиття аморфного неопаленого шару ZnS був абсолютно іншим, ніж для відпалених тонких плівок ZnS. Спектр відбиття аморфної тонкої плівки ZnS продемонстрував широке та чітке поглинання в діапазоні 450–500 нм зі значенням відбиття приблизно 0,1.

Подібні мінімуми відбиття спостерігалися для багатошарової структури ZnS / Au / Ti, нанесеної на підкладку Si, і в 18онко плівкових ZnS, осаджених електроефектом після обробки відпалу. Крім того, значна коефіцієнт пропускання ~ 70% при близько 540 нм та ~ 90% при близько 550 нм спостерігали для товщини шару ZnS 64 та 40 нм відповідно. Широкий мінімум близько 500 нм у спектрах відбиття неопаленого ZnS, швидше за все, був пов’язаний з поглинанням світла іонами Zn 2+. [17]

Після відпалу зразків, коефіцієнт відбиття змістився до УФ області та став більш вузьким, зі значеннями відбиття близькими до нуля. Це, безумовно, було пов’язано з кристалізацією шарів ZnS при відпалі, як це спостерігалось за допомогою вимірювань XRD (Малюнок 3). Подібні спектри спостерігалися для квантових точок ZnS (QD) розміром від ~ 2 до 5 нм.

Тому наявність чітких занурень у УФ-спектральній області настійно говорить про квантове обмеження напівпровідника ZnS. Після відпалу шар ZnS, здавалося б, кристалізується в невеликі нанокристали.

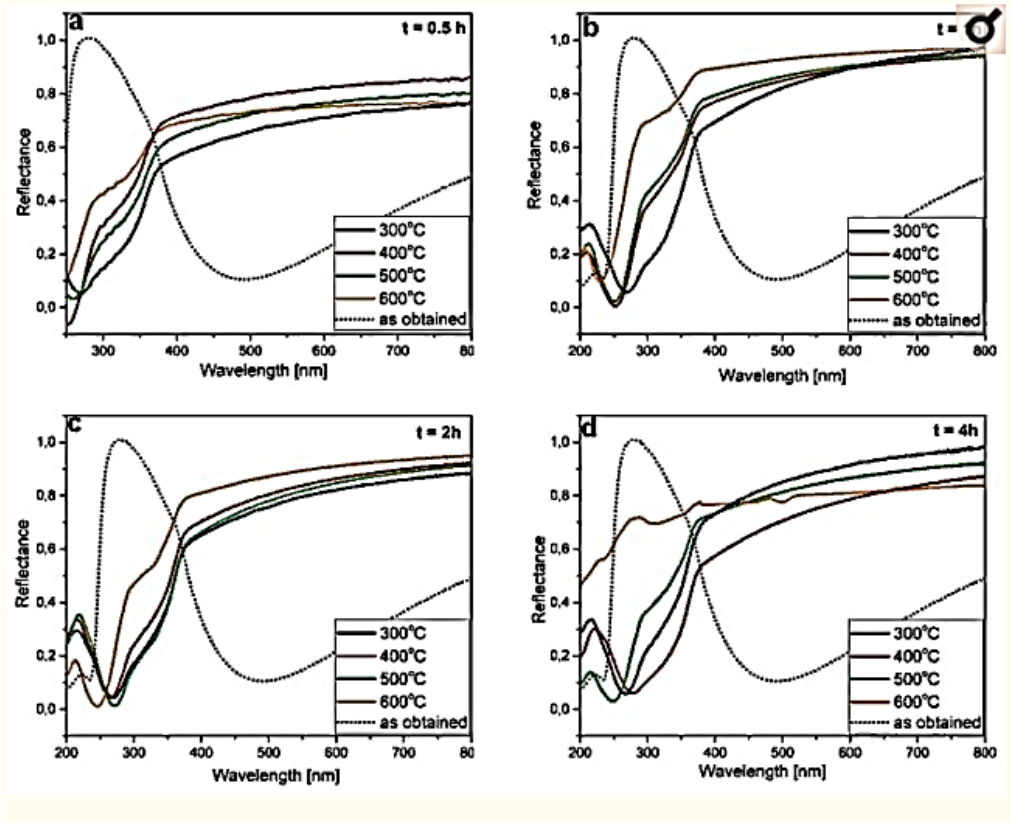

Рис.2.3. Спектри відбиття тонких плівок ZnS перед відпалом (як отримано) та відпалені при 300 ° C, 400 ° C, 500 ° C та 600 ° C протягом 0,5 (а), 1 (б), 2 (с) та 4 год (д) [18]

Крім того, різкі піки, що з'являються нижче 300 нм, свідчать про наявність досить монодисперсного розподілу розміру частинок.

Можна також помітити, що за заданий час відпалу мінімум мав тенденцію до зміщення в бік менших довжин хвиль із підвищенням температури відпалу -

він завжди розміщувався в діапазоні 250–300 нм при температурі відпалу 300–500 ° C, тоді як для зразків, відпалених при температурі 600 ° C, він зміщується нижче 250 нм (крім зразка, відпаленого при 600 ° C протягом 4 год). У КТ діапазон між валентним та порожнім станом збільшується, коли нанокристал стає меншим. Отже, зсув піку спектрів відбиття до УФ області вказує на зменшення розміру кристаліту та збільшення смуги смуги. Хоча загальна тенденція зменшення розміру кристаліту з температурою відпалу, визначена за даними XRD, добре узгоджується із спостережуваним синім зсувом занурень у спектрах відбиття, важко безпосередньо порівняти зміну розміру кристала.

Це пояснюється можливим утворенням шару SiOx змінної товщини на підкладках Si, який може впливати на оптичні спектри. Крім того, слід пам’ятати, що модель Гальдера-Вагнера заснована на розширенні лінії рентгенівської дифракції та забезпечує більше наближення, ніж фактичні значення розміру кристалітів. На рис. 2.4, 2.5 показані дані спектроскопічної еліпсометрії (Ψ, Δ) плівок ZnS до і після відпалу. Еліпсометрія вимірює зміну поляризованого світла при відбитті світла на зразку (або пропусканні світла зразком).

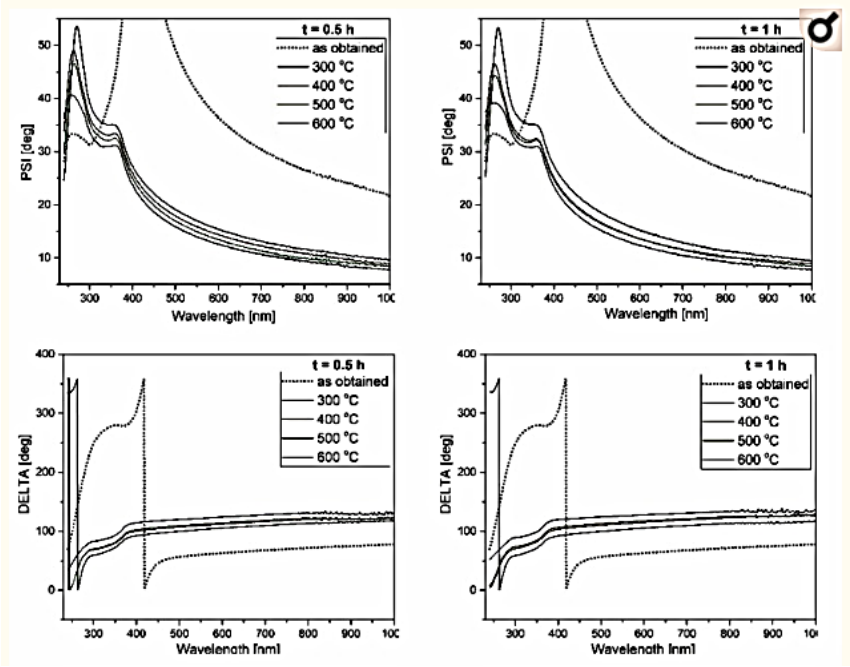

Рис.2.4. Спектральні еліпсометричні дані (Ψ, Δ) тонких плівок ZnS до і після різних процедур відпалу. [19]

Коли розсіювання світла за допомогою шорсткості поверхні сильно зменшує інтенсивність відбитого світла, вимірювання еліпсометрії стає важким, оскільки еліпсометрія визначає стан поляризації від його інтенсивності світла.

Тому, якщо розмір шорсткості поверхні перевищує ~ 30% довжини хвилі вимірювання, похибка вимірювання зростає.

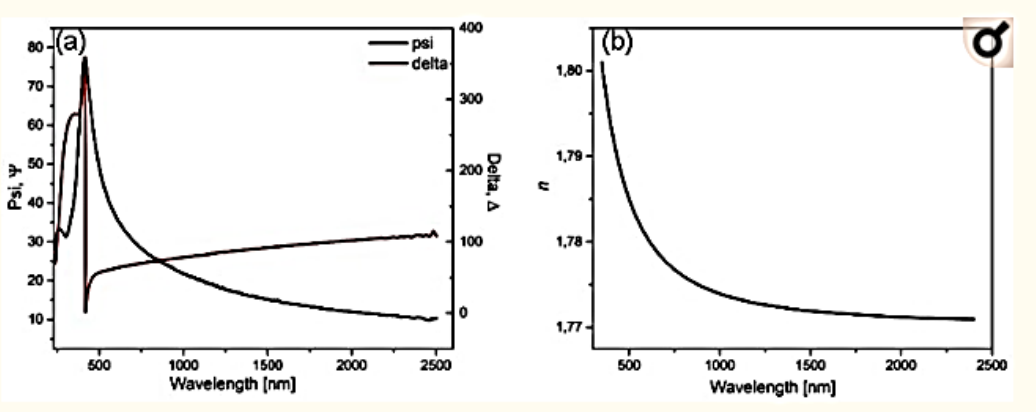

Рис. 2.5 Спектральні еліпсометричні дані (Ψ, Δ) тонкої плівки ZnS до відпалу (a) та показника заломлення (n), витягнуті із спектральних залежностей (Ψ, Δ) (b). [20]

Шорсткість поверхні RMS (середній квадрат кореня) шарів ZnS знаходилася в межах 2–5 нм (Таблиця 3); тому значно нижче позначки 30%. Таким чином, можна зробити висновок, що шорсткість поверхні не була обмеженням у вивчених випадках.

Таблиця 2.3. Шорсткість RMS (середній квадрат кореня) (нм) для досліджуваних тонких плівок ZnS.

Таблиця 2.3

Темп	**Як отримано**	**0,5 год**	**1 год**	**2 год**	**4 год**
-	2.16	-	-	-	-
300 ° C	-	1.56	4,77	2,59	4.30
400 ° C		2.82	3,90	2,58	3,54
500 ° C		2,32	3,54	2,28	2.12
600 ° C		1.47	3.79	2,44	3,74

Взагалі інтерпретація результатів вимірювань досить складна з абсолютних значень (Ψ, Δ). Таким чином, для аналізу даних необхідна побудова оптичної моделі.

Спектральні залежності (Ψ, Δ) аморфного шару ZnS були успішно оснащені дисперсійною моделлю Сельмейера для отримання товщини шару та показника заломлення (n) . Модель Сальмеєра описується рівнянням (2.1)

$$н2(\lambda)=1+A\lambda2\lambda2-Б2, к=0 \quad (2.1)$$

де λ - довжина хвилі;

A і B - параметри підгонки;

k - коефіцієнт згасання.

Еліпсометричний аналіз був зроблений з урахуванням тришарової моделі: верхнього (шорсткого) шару (за моделюванням ефективного наближення середовища, EMA), середнього - шару ZnS (модель Sellmeier) та кремнієвої підкладки (нерухомий n). [21]

На основі аналізу отримано найкраще прилягання для A = 2,134 та B = 0,006, а товщина шару ZnS становила 60,9 ± 0,5 нм (відповідно до кількості циклів ALD). Обчислений показник заломлення плівки ZnS становив n = 1,7794 ± 0,0031 при λ = 632,8 нм.

Визначений показник заломлення був нижчим, ніж для насипного ZnS (n = 2,3605 для λ = 632,8 нм), що можна віднести до нижчої щільності упаковки аморфної тонкої плівки ZnS.

Спектральні еліпсометричні дані відпалених тонких плівок ZnS порівнюють із (Ψ, Δ) тонких плівок ZnS перед відпаленням. З вимірюваних (Ψ, Δ) спектрів можна зробити висновок, що оптичні особливості шарів ZnS суттєво змінилися після відпалу.

Зокрема, амплітуда Ψ коливань (пік) зменшилась і змістилася разом з Δ до спектральної області УФ. Раніше було показано, що обидва параметри (Ψ, Δ) зміщуються у бік коротшої довжини хвилі, оскільки показник заломлення (n)

та товщина плівки (t) зменшуються; однак, порівняно з Ψ, Δ була чутливішою до змін як n, так і t.

Зменшення товщини шару ZnS після відпалу погодиться з аналізом ЕДС (випаровування залишкового попередника та / або інших елементів,Малюнок 2). В цих випадках залежність від товщини між декількома відбиттями від різних інтерфейсів не була помітна через малу товщину плівки.

Більше того, у високоенергетичній області оптичні перешкоди були незначними, оскільки поглинання світла у зразках, як правило, збільшувалось, а глибина проникнення світла стала меншою. З аналізу цього енергетичного регіону можна вивчити структуру смуг та вплив шорсткості поверхні [22].

Зокрема, пік спектрів Ψ (λ) поводився точно так само, як і занурення в спектрах відбиття - він мав тенденцію до зміщення довжини хвилі з температурою відпалу, що передбачає зменшення розміру частинок (разом із зменшенням товщини шару) та збільшення пробігу. [22]

Отже, еліпсометричні дані підтверджують припущення, що шар ZnS після осадження ALD при відносно низькій температурі кристалізується в невеликі нанокристали ZnS кубічної структури після відпалу при температурі в межах 300–600 ° C з оптичними характеристиками, характерними для квантового утримання.

Еліпсометричні дані відпалених зразків не могли відповідати тришаровій моделі; таким чином, були випробувані інші моделі. Найкраще пристосування було отримано з урахуванням чотиришарової моделі:

- верхній - шорсткий шар (за моделюванням ефективного наближення до середовища, EMA);
- шар ZnS (функція Коді-Лоренца);
- шар SiOx (модель Sellmeier) та кремнієва підкладка (нерухома n).

І моделі Коді-Лоренца (CL), і моделі Таук-Лоренц (TL) застосовувались для аморфних і полікристалічних напівпровідникових тонких плівок, що мають сильні міждіапазонні переходи; однак КЛ вважається більш точним через хвоста поглинання Урбаха та зміненої щільності станів [24].

У цій роботі було встановлено, що модель CD дає кращі значення оптичних констант та нижчу середню квадратичну помилку (MSE) порівняно з моделлю TL.

Отримані параметри зібрані в таблиці S1 (додаткові матеріали) . Як і слід було очікувати, товщина (т) шару ZnS значно знизився після відпалу в протягом заданого часу відпалу, т мав тенденцію до зниження з температурою відпалу що зображено на рис. 2.6.

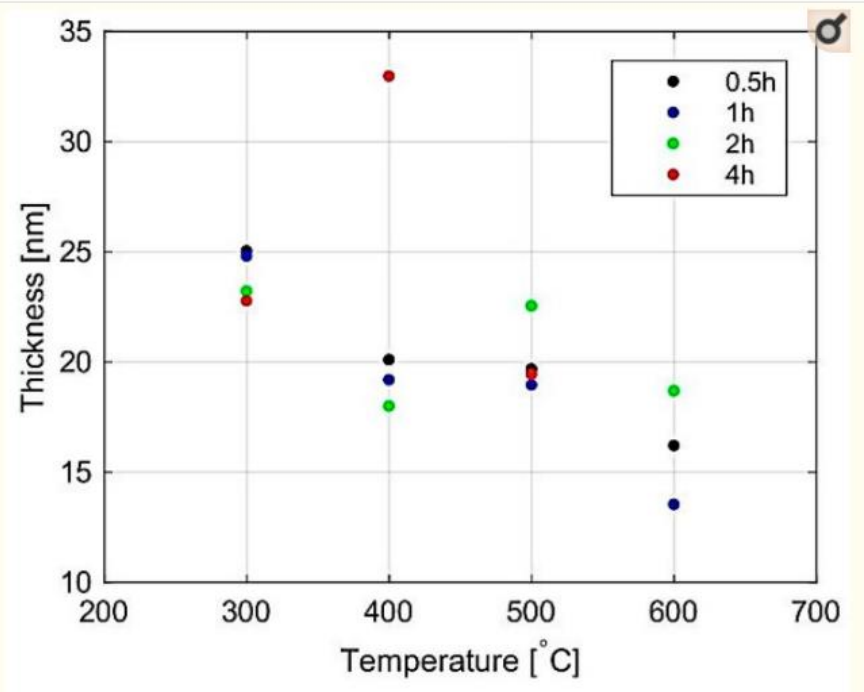

Рис.2.6. Товщина плівок ZnS як функція температури відпалу за заданий час відпалу, витягнута із спектральних залежностей (Ψ, Δ). [23]

РОЗДІЛ 3
ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ZnTe

3.1 Дослідження оптичних властивостей

Для дослідження оптичних властивостей тонких плівок ZnTe, осаджених під різними кутами, на рис. 3.1 (a) та (b) спектри пропускання та абсорбції зразків були надані в діапазоні 400–1100 нм.

Як видно, середня пропускна здатність зразка S1 становить 26,9% при довжині хвилі 800 нм, що вкрай низько для використання в антирефлексійних програмах. Однак цей фактор було посилено за допомогою методики GLAD. Насправді, у зразках S30 та S50 середня передача в бажаних областях довжини хвилі збільшується до 30,2% та 43,8% відповідно.

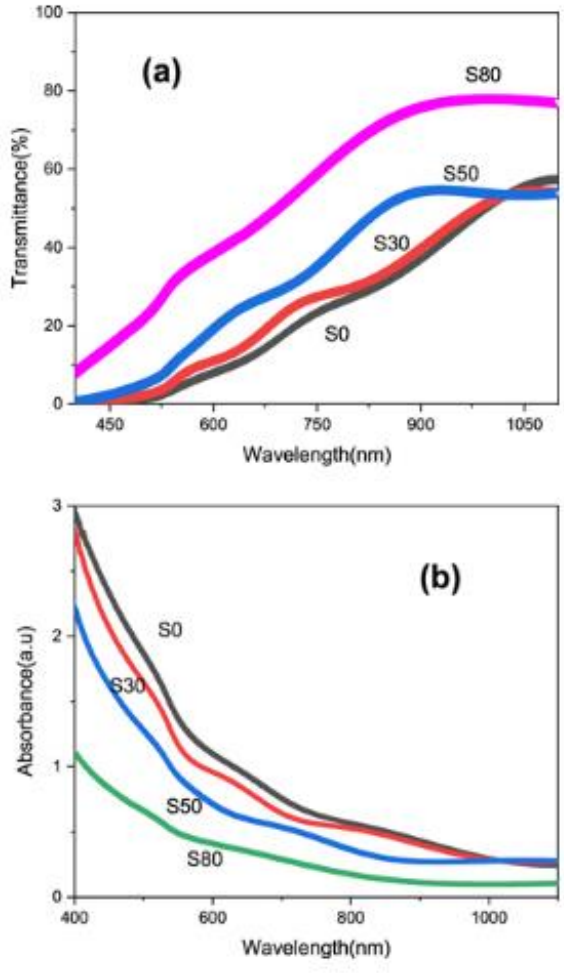

Рис.3.1. Пропускання (a), спектри поглинання всіх зразків (b). [24]

Це розширення спектру передачі було пов'язано з пористою структурою підготовлених зразків в результаті ефекту тіні .

Тому можна зробити висновок, що чим більший кут осадження, тим вище буде середня пропускна здатність. Дивовижно, що цей параметр помітно збільшився для зразка S80, ніж для інших зразків, який виявився на 66,2%. Як показано на рис. 3.1 (а), спектри пропускання зразків представляють коливальну поведінку внаслідок перешкод побудови та руйнування падаючого світла між повітряними плівками та інтерфейсами плівки-скла.

При обчисленні коефіцієнта поглинання (α) для плівок ZnTe, використовуючи наступну формулу:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2.303A}{d} \tag{3.1}$$

де А - являє собою оптичне поглинання (фігура 4 (б) в);

г - є товщину плівки.

Ще одна суттєва природа напівпровідників - це безперечно їх енергія розриву смуг. Використовуючи метод Таука, енергію смуг смуг для всіх зразків обчислювали за допомогою наступного рівняння.

$$\alpha h\nu = A\,(h\nu - E_g)^n \tag{3.2}$$

де α - коефіцієнт поглинання;

А - константа, що залежить від ефективних мас електрона і дірки, а показник заломлення матеріалу;

E g - енергія смуги зазору;

hν - енергія падаючого фотона;

n - 0,5 для прямий перехід.

Однак спостерігається значне зменшення на тонких плівках, що випускаються з більш високих GLAD. Також, як видно на рис. 3.1 (а) при збільшенні кута осадження в підготовлених зразках відбувається тенденція червоного зміщення, яка може бути наслідком зменшення щільності упаковки плівок у пористих зразках.

На рис.3.2 показаний графік (α hν) 2 проти енергії фотона (hν) для тонких плівок ZnTe. Значення E g отримують шляхом екстраполяції лінійної частини кривих на x -осі (α hν = 0).

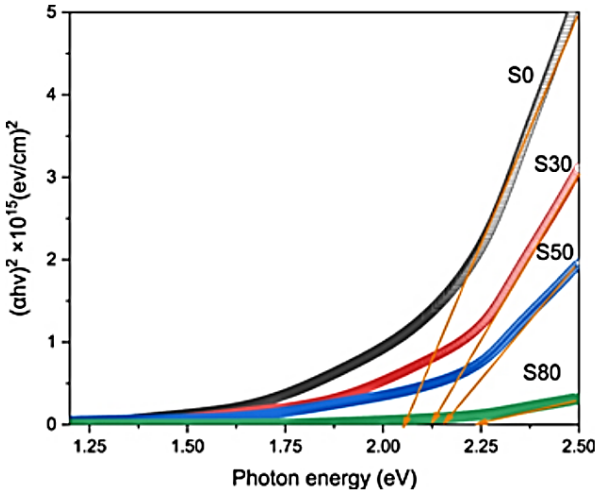

Рис.3.2. Графік (α hν) 2 проти енергії фотона (hν) для тонких плівок ZnTe. [25]

3.2 Розрахунок показників заломлення (n) за методом Swanepoel

Розраховані значення зібрані в таблиці 3.1. Кілька факторів, включаючи товщину та розмір зерна, впливають на проміжок смуг, і результат може регулюватися ефектом квантового утримання. У нашому випадку зрозуміло, що зі збільшенням кута осадження та, відповідно, зменшенням товщини, еквівалентна енергія зазору зразків зразків зросла у вигляді 2,06 до 2,24 еВ. Аналогічні результати спостерігаються і для інших матеріалів.

На основі спектрів пропускання було розраховано показник заломлення (n) за методом Swanepoel, оскільки він є визначальним фактором ефективності антивідбивного покриття.

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

$$n(\lambda) = \sqrt{N + (N^2 - S^2)^{0.5}} \qquad (3.3)$$

де S - показник заломлення підкладки;

T max і T min - максимальне і мінімальне значення пропускання відповідно.

Як показано на Рис. 3.3 , еквівалентне n значення зразка S0 становить приблизно 3,2 при довжині хвилі 1100 нм.

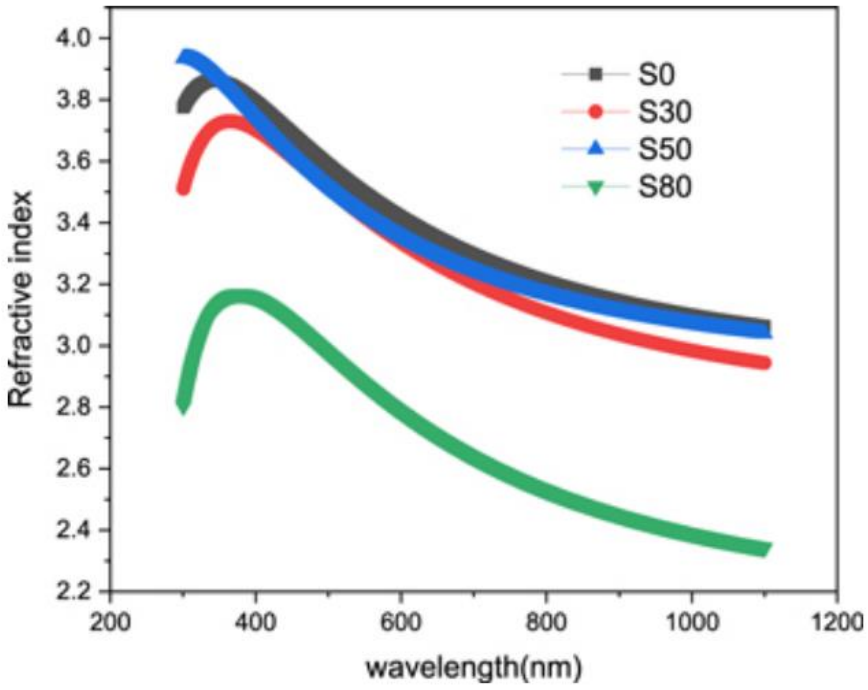

Рис.3.3. Показник заломлення всіх зразків проти довжини хвилі. [26]

Цей факт описано наступною формулою:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{2Cos\alpha}{1 + Cos\alpha} \tag{3.4}$$

де ρ / ρ 0 - відношення щільності похилого зразка до сипучого матеріалу.

Ця величина зменшується зі збільшенням кута осадження, що відноситься до ефекту затінення, що вказує на чудовий вплив техніки GLAD на структурні властивості зразків, у яких полегшується пропуск світла; завдяки збільшенню пор між колонами.

Ці значення обчислюються як 0, 0,9281, 0,7825 та 0,2959 для зразків S0, S30, S50 та S80 відповідно; за допомогою якого можна зробити висновок про безпосередній вплив техніки GLAD на пористість. [27]

Таблиця 3. 1 Представлення показників заломлення та енергетичних значень зазору для всіх зразків.

Таблиця 3.1

Зразок	S0	S30	S50	S80
н	3.3	3.2	3.1	2.3
Енергія зазору в діапазоні (eV)	2.06	2.12	2.16	2,24

У n-значеннях зразків S30 та S50 спостерігається незначне зменшення. Дивно, але це значення було значно знижено до 2,3 для зразка S80. Цей декремент пояснюється збільшенням щільності похилих зразків, ніж щільність не тільки сипучих матеріалів, але й їх тонких плівок. Значення показника заломлення близькі до повідомлених значень для тонких плівок ZnTe.

ВИСНОВКИ

ALD шару ZnS з діетилцинку та 1,5-пентандітіолу при 150 ° C призвело до зростання аморфного шару зі значним перевищенням S над елементом Zn.

Після відпалу зберігався надлишок S у плівках; однак стехіометрія покращилася при температурі відпалу ≥400 ° C та часу відпалу ≥ 2 год., і вона була майже стехіометричною для плівок, відпалених при 500 ° C протягом 4 год. Для відпалу при 600 ° C протягом 4 год елементи Zn і S повністю випаровуються. ZnS кристалізувався в дрібні кристаліти (1–7 нм) з кубічною сфалеритною структурою.

Спектри відбивної здатності тонких плівок ZnS після відпалу характеризувались чіткими зануреннями в УФ область.

Зменшення товщини плівки передбачало зменшення розміру кристалітів ZnS. Отже, можна зробити висновок, що аморфний шар ZnS, отриманий при відносно низькій температурі (150 ° C) від органічного попередника S, трансформувався в шари, побудовані з малих наноцисталів ZnS після відпалу при температурі від 300 до 600 ° C в атмосфері Ar, з оптичними характеристиками, типовими для квантового утримання.

У цій роботі тонкі плівки ZnTe осаджені під різними кутами осадження за допомогою технології GLAD. За допомогою аналізів XRD та FESEM вивчаються структурні властивості. За даними тесту XRD встановлено, що всі зразки кристалізуються в кубічній структурі, за винятком зразка S80, в якому його структура перетворилася на аморфну.

Крім того, за допомогою ультрафіолетового аналізу досліджуються оптичні властивості, за допомогою яких чітко проілюстровано спектр пропускання зразка S80. Встановлено, що зі збільшенням кута осадження еквівалентна енергія зазору зразків зразків зросла з 2,06 до 2,38 еВ. Також значне зміна показника заломлення від 3,3 до 2,3 спостерігалось при оптичному дослідженні зразків. Ця властивість вводить такі зразки, як перспективні кандидати в антивідбивних програмах, таких як сонячні батареї.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Xiong Q., Chen G., Acord JD, Lu X., Zengel JJ, Gutierrez HR, Redwing JM, Lew Yan Voon LC, Lassen B., Eklund PC Оптичні властивості прямокутних нанопроводів поперечного перерізу. Нано Летт. 2004 р .

2. Fang X., Wu L., Hu L. ZnS наноструктурні масиви: зірка, що розвивається. Adv. Матер. 2011 р .; 23 : 585–598.

3. Чжан Х., Чен Х., Лі З., Коу Дж., Ю. Т., Зуу З. Приготування сенсибілізованого ZnS та його фотокаталітичної активності при опроміненні видимим світлом. Дж. Фіз. D Appl. Фіз. 2007 р

4. Ruffner JA, MD Hilmes, Mizrahi V., Stegeman GI, Gibson U. Вплив низької температури підкладки та іонного осадження на склад, оптичні властивості та напругу тонких плівок ZnS. J. Appl. Опт. 2000 р .

5. Elidrissi B., Addou M., Regragui M., Bougrine A., Kachouane AJ, Bernède C. Структура, склад та оптичні властивості тонких плівок ZnS, приготованих розпилювальним піролізом. Матер. Хім. Фіз. 2001 р .

6. Бхан Р.К., Срівастава В., Саксена Р.С., Саріен Л., Пал Р., Шарма Р.К. Покращено плівки ZnS високого опору на HgCdTe для пасивації інфрачервоних пристроїв. Інфрачервоний фіз. Технол. 2010 р

7. Sun CH, Zhang P., Zhang TN, Chen X., Chen YY, Ye ZH ZnS тонких плівок, вирощених шляхом осадження атомного шару на субстратах GaAs та HgCdTe при дуже низькій температурі. Інфрачервоний фіз. Технол. 2017 р

8. Pacheco ME, Castells CB, Bruzzone L. Фосфоресцентні квантові точки, леговані Mn: оптичні датчики Coumarins. Принтери сенсації B Chem. 2017 р.

9. Лю Х., Ян Y., Li Q., Wang Z., Xing X., Wang Y. Портативно колориметричний датчик паперу на основі квантових точок ZnS для напівкількісного виявлення Co 2+ за допомогою вимірювання рівня сірого. Принтери сенсації B Chem. 2018 р.

10. Borgohain R., Boruah PK, Baruah S. Датчик іонів важких металів за допомогою квантових крапок ZnS. Принтери сенсації B Chem. 2016 р.

11. By Д., Чен З. Квантові точки ZnS як зонди pH для вивчення кінетики реакції ферментів. Фермент. Мікроб. Технол. 2012 р.

12. Mobarraz M., Ganjali MR, Chaichi MJ, Norouzi P. Функціоналізовані квантові точки ZnS як люмінесцентні зонди для виявлення амінокислот. Спектрохім. Acta Частина A Мол. Біомол. Спектроск. 2012 р.

13. Johnson RW, Hultqvist A., Bent SF Короткий огляд нанесення атомного шару: від фундаментів до застосувань. Матер. Сьогодні 2015 р.

14. Кнез М., Нільш К., Ніїністо Л. Синтез та інженерія поверхні складних наноструктур шляхом осадження атомного шару. Adv. Матер. 2007 р

15. Ахвенніємі Е., Акбашев А.Р., Алі С., Бечелані М., Бердова М., Бояджієв С., Камерон Д.К., Чен Р., Чубаров М., Кремерс В. та ін. Оглядова стаття: Рекомендований список для читання ранніх публікацій про осадження атомного шару - підсумок „Віртуального проекту з історії АЛД" Дж. Вака. Наук. Технол. А. 2017 р.

16. Щербаков А., Диновська Е., Годлевський М., Свентек К. Монокристалічні плівки ZnS-сфалерита, вирощені епітаксією атомного шару в системі потоку газу. Дж. Крист. Зростання. 2008 р.

17. Yun SJ, Dey S., Nam KS Сульфід цинку і плівки сульфіду цинку, леговані тербієм, вирощені епітаксією атомного шару реактора мандрівних хвиль. Дж. Корейський фіз. Соц. 2008р

18. By Y.-H., Toyoda T., Kawakami Y., Fujita S. Епітаксія атомного шару ZnS на субстратах GaAs металорганічною молекулярно-променевою епітаксією. Jpn. J. Appl. Фіз. 2003;

19. Hsu CT Епітаксіальне зростання сполук напівпровідників II-VI за допомогою епітаксії атомного шару. Тонка суцільна плівка. 2005р.

20. Кім Ю.С., Юн СЖ Дослідження полікристалічних тонких плівок ZnS, вирощених шляхом осадження атомного шару для електролюмінесцентного застосування. Додаток Surf. Наук. 2004 р.

21. Йокояма М., Чен Н.-Т. Зростання ALE та оптична характеристика структури квантових лунок ZnSe / ZnS на субстраті Si. Дж. Крист. Зростання. 2001 р

22. Tanskanen JT, Bakke JR, Bent SF, Pakkanen TA ALS Характеристики росту плівок ZnS, осаджених з попередників органоцинку та сірководню. Лангмюр. 2010 р .

23. Xu R., Takoudis CG Хімічна пасивація поверхонь на основі GaSb атомним шаром депостирувала ZnS з використанням діетизинку та сірководню. J. Vac. Наук. Технол. А. 2012 р.

24. Bakke JR, King JS, Jung HJ, Sinclair R., Bent SF Осадження атомного шару ZnS за допомогою in situ виробництва H 2 S. Тонкої твердої плівки. 2010 р.

25. Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen RL Кристалічність неорганічних плівок, вирощених осадженням атомного шару: Огляд та загальні тенденції. J. Appl. Фіз. 2013 р.

26. Ко Д.-Х., Кім С., Джин З., Шін С., Лі С. Я., Мін Ю.-С. Новий хімічний шлях до осадження атомного шару тонкою плівкою ZnS від діетилцинку та 1,5-пентандітіолу. Бик. Корейський хім. Соц. 2017 р.

27. Lahtinen JA, Lu A., Tuomi T., Tammenmaa M. Вплив температури росту на електронний енергетичний діапазон і кристалічну структуру тонких плівок ZnS, вирощених за допомогою епітаксії атомного шару. J. Appl. Фіз. 2005 р.