

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ

**Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх
технологій**

Куршель Денис Сергійович

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ
ШАРІВ ZnSe

Спеціальність: 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Освітньо-професійна програма «Прикладна фізика»

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

КЕВШИН АНДРІЙ ГРИГОРОВИЧ

кандидат фізико-математичних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____

засідання кафедри експериментальної
фізики та інформаційно-вимірювальних
технологій

від _____ 2025 р.

ЛУЦЬК 2025

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ПРИНЦИПИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ НАПІВПРОВІДНИКІВ	6
1.1. Основні принципи вирощування напівпровідників	6
1.2. Методи вирощування монокристалів.	8
1.3. Методи вирощування полікристалів.....	19
РОЗДІЛ 2. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ТА ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ.....	29
2.1. Теоретичні основи оптичних властивостей бінарних напівпровідників напівпровідників.....	29
2.2. Особливості оптичної поведінки монокристалічних напівпровідників	32
2.3. Оптичні властивості полікристалічних напівпровідників і порівняння з монокристалами.....	37
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІВ ZnSe.....	43
3.1. Технологія одержання полікристалів ZnSe.....	43
3.2. Підготовка зразків до вимірювань.	50
3.3. Вимірювання оптичних властивостей досліджуваних зразків. ...	51
3.4. Оптичні властивості полікристалів ZnSe.	53
ВИСНОВКИ.....	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	Error! Bookmark not defined.

ВСТУП

Актуальність роботи: Стрімкий розвиток сучасних технологій у галузях оптоелектроніки, фотоніки, інфрачервоної техніки та сенсорних систем зумовлює зростаючу потребу в напівпровідникових матеріалах із наперед заданими та стабільними оптичними властивостями. Визначальну роль при цьому відіграють такі характеристики матеріалів, як спектральні межі прозорості, коефіцієнт поглинання, показник заломлення та люмінесцентні властивості, які істотно залежать від структурної досконалості та умов синтезу.

Особливе місце серед напівпровідникових матеріалів займають бінарні сполуки класу II–VI, зокрема селенід цинку (ZnSe), який є прямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони близько 2,67 еВ за кімнатної температури. Завдяки високій оптичній прозорості у видимому та інфрачервоному діапазонах ZnSe широко застосовується для виготовлення оптичних вікон, лінз, елементів лазерних і детекторних систем.

Водночас оптичні властивості ZnSe суттєво залежать від його структурного стану. Полікристалічні матеріали, на відміну від монокристалів, характеризуються наявністю міжзеренних меж, підвищеною концентрацією дефектів та неоднорідністю структури, що істотно впливає на процеси поглинання, розсіювання світла та фотолюмінесценції. У зв'язку з цим актуальним є дослідження впливу технологічних параметрів синтезу полікристалічного ZnSe на його оптичні характеристики з метою оптимізації матеріалу для практичних застосувань в інфрачервоній оптиці та оптоелектроніці.

Об'єкт дослідження – полікристалічні напівпровідникові матеріали на основі селеніду цинку (ZnSe).

Предмет дослідження – оптичні властивості полікристалічного ZnSe, а також їх залежність від умов синтезу, структурної досконалості та мікроструктури матеріалу.

Мета роботи: дослідження методів вирощування монокристалічних і полікристалічних напівпровідників, аналіз їхніх оптичних властивостей та

встановлення закономірностей оптичної поведінки полікристалів ZnSe, отриманих методами фізичної конденсації та сублімації.

Для досягнення сформульованої мети сформульовано наступні **завдання**:

1. Проаналізувати основні принципи та сучасні методи вирощування монокристалічних і полікристалічних напівпровідникових матеріалів, зокрема сполук класу II–VI.
2. Розглянути теоретичні основи оптичних властивостей бінарних напівпровідників, зосередивши увагу на особливостях зонної структури та оптичних переходів у ZnSe.
3. Дослідити вплив структурної досконалості та дефектності на оптичні властивості монокристалічних і полікристалічних напівпровідників.
4. Описати та реалізувати технологію синтезу полікристалічних зразків ZnSe, отриманих методами фізичної конденсації та сублімації.
5. Провести підготовку зразків ZnSe та експериментальні вимірювання їхніх оптичних характеристик, зокрема спектрів поглинання та фотолюмінесценції.
6. Проаналізувати та узагальнити отримані експериментальні результати, встановивши закономірності між умовами синтезу полікристалічного ZnSe та його оптичними властивостями.

Наукова новизна роботи полягає в узагальненні та систематизації даних щодо впливу технологічних параметрів сублімаційного синтезу на оптичні характеристики полікристалічного ZnSe, а також у встановленні зв'язку між структурними особливостями матеріалу та характером його спектрального поглинання і прозорості.

Практичне значення роботи полягає в можливості їх використання для оптимізації технологій отримання полікристалічного ZnSe з наперед заданими оптичними властивостями, а також при розробці оптичних елементів і функціональних покриттів для інфрачервоного діапазону.

Особистий внесок здобувача. Підготовка зразків до вимірювань, участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів експерименту

та оформлення наукової роботи, аналіз літературних джерел з тематики роботи, систематизація результатів щодо впливу методів синтезу на оптичну поведінку полікристалічного ZnSe.

Апробація результатів. Основні результати роботи були представлені на Всеукраїнській науково–практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасна освіта та наука Волині».

Структура магістерської роботи. Магістерська робота складається з вступу, трьох розділів, загальних висновків та списку використаних джерел.

РОЗДІЛ 1. ПРИНЦИПИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ НАПІВПРОВІДНИКІВ

1. Основні принципи вирощування напівпровідників.

Щоб отримати монокристалічний напівпровідниковий матеріал із будь-якої речовини, незалежно від її агрегатного стану, необхідно створити кілька ключових умов:

- система має бути переведена у метастабільний стан;
- повинна бути присутня затравка – початковий кристал певного мінімального (критичного) розміру;
- потрібно забезпечити керований та спрямований тепловідвід із зони кристалізації.

Метастабільний стан характерний для пересичених розчинів чи переохолоджених розплавів. Він зберігається доти, доки в систему не потрапляє кристалічна затравка. Після цього починається ріст кристалу, за умови що тепло постійно відводиться. Головним при вирощуванні є створення таких умов, за яких формується лише один єдиний зародок, що забезпечує отримання якісного монокристалу [1].

У більш широкому сенсі всі вимоги зводяться до необхідності отримати матеріал максимальної чистоти з мінімальною кількістю дефектів, заданим складом та низьким рівнем внутрішніх напружень.

Для цього потрібно враховувати такі фактори:

1. Підбір домішок (легування). При створенні розплаву або розчину потрібно визначити домішки, що нададуть кристалу потрібних фізичних і хімічних характеристик.
2. Вибір атмосфери кристалізації. Матеріал вирощують у середовищі, що може бути, наприклад, інертним або водневим, залежно від хімічних вимог процесу.
3. Підготовка затравки. Початковий кристал повинен мати відповідну форму та бути достатньо досконалим структурно.

4. Матеріал тигля. Слід обрати таку ємність, у якій розплав не буде взаємодіяти зі стінками та витримуватиме необхідний температурний режим.

5. Тип нагрівального обладнання. Зазвичай використовуються електропечі опору. Найчастіше застосовують трубчасті печі, що складаються з вогнетривкої труби з намотаним нагрівальним елементом, який засипаний теплоізоляційним матеріалом.

- кварцові труби – до $\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- алюмосилікатні – до $\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- труби з глинозему – до $\sim 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- цирконієві або торієві – до $\sim 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Матеріал нагрівального елемента також підбирається за температурою роботи: ніхром (до $\sim 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$), платина (до $\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), молібден чи вольфрам (до $\sim 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$, але лише в інертному середовищі чи вакуумі). Останнім часом широко застосовуються сплави типу фехралю або канталу, що дають змогу працювати при $1200\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ на повітрі [2].

6. Контроль температури та тепловідведення. Для вимірювання температур використовують різні прилади: рідинні термометри, термометри опору, термопари та пірометри.

- Рідинні термометри працюють на основі теплового розширення рідини.
- Термометри опору – на залежності електроопору від температури.
- Для високих температур застосовують оптичні пірометри.
- Найпоширенішими в матеріалознавстві є термопари, принцип роботи яких базується на виникненні термо-ЕРС у місці контакту двох різних металів, величина якої залежить від температурної різниці між гарячим і холодним спаями.

7. Механізм переміщення кристалу та печі. Необхідно забезпечити рівномірне переміщення, щоб підтримувати стабільні умови росту.

8. Система стабілізації температури. Потрібно контролювати температуру з високою точністю та керувати процесом кристалізації в режимі реального часу.

1.2. Методи вирощування монокристалів.

Основні методи вирощування монокристалів можна розділити на три групи.

Вирощування: а) з пари (з газової фази), б) з розчинів, в) з розплавів.

Вирощування монокристалів із газової фази.

Методи вирощування з газової фази найчастіше застосовують для отримання епітаксialьних шарів та ниткоподібних монокристалів. Епітаксія – це процес, коли на поверхню кристалу певної речовини осаджується новий монокристалічний шар іншого (або того самого) матеріалу з точно визначеною орієнтацією [1]. Такі шари широко використовують у виробництві елементів електроніки, магнітної пам'яті, інтегральної оптики та мікросхем.

Одним із найпоширеніших підходів є сублімаційні методи, тобто вирощування кристалів із власної пари речовини. Вони особливо ефективні для матеріалів, що можуть переходити безпосередньо з твердого стану в газоподібний, минаючи рідку фазу (наприклад, нафталін, фосфор, карбід кремнію) [3].

Процес вирощування відбувається у герметичній ємності – найчастіше у запаяних скляних або кварцових трубках. Усередині створюють дві температурні зони:

- гаряча зона – температура вища за температуру сублімації, тут речовина випаровується;
- холодна зона – температура значно нижча, завдяки чому відбувається конденсація пари та формування кристалу.

У гарячій частині трубки тверда речовина переходить у газоподібний стан, а в холодній – осідає на стінках або на спеціальній затравці, поступово формуючи монокристал.

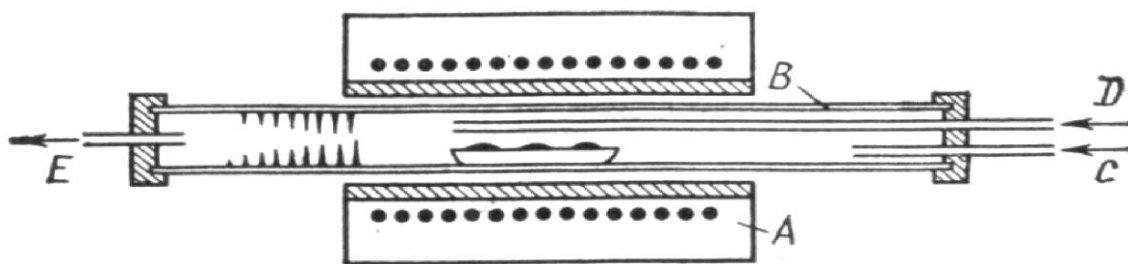


Рис. 1.1. Схема вирощування кристалів Cd за методом транспортної реакції: А – піч; В – посудина, на дні якої перебуває металевий кадмій; С – введення водню; В – введення сірководню; Е – виведення продуктів реакції.

При кристалізації з газової фази часто використовуються хімічні транспортні реакції, які дозволяють вести кристалізацію при температурах значно менших, ніж температура сублімації. Суть методу полягає в тому, що над вихідною речовиною проходить потік газу, що реагує із цією речовиною і одночасно несе продукти реакції [3]. У холодній зоні частки необхідної речовини конденсуються і поступово утворюють кристал, а залишкові продукти реакції виносяться за межі кристалізатору (рис. 1.1). Швидкості росту кристалів з газової фази невеликі – порядку декількох мікрометрів на годину [4].

Вирощування монокристалів із розчинів.

Методи отримання монокристалів із розчинів ґрунтуються на переході атомів або молекул розчиненої речовини з пересиченого розчину до поверхні кристалу, що росте. Дифузія частинок до затравки забезпечує поступове нарощування кристалічної решітки [3].

Пересичення розчину – ключова умова для росту кристалів – може створюватися кількома способами:

- випаровуванням розчинника, коли концентрація розчиненої речовини збільшується природним шляхом;

- зниженням температури, внаслідок чого зменшується розчинність і розчин стає пересиченим;
- створенням температурного градієнта, що забезпечує перенесення речовини від теплішої ділянки до холоднішої.

Процес вирощування зазвичай проводять із використанням затравочних кристалів, які повинні мати мінімальні дефекти та ретельно підібране огранювання [1]. Це необхідно для того, щоб кристал ріс у визначеному напрямку й набував потрібної форми (габітусу).

Перевагою методів вирощування з розчинів є можливість отримати монокристали з високою структурною досконалістю, практично без внутрішніх напружень, а також значних розмірів – вагою до десятків кілограмів [1].

До недоліків належить дуже низька швидкість росту, тому весь процес може тривати кілька місяців.

Такими методами зазвичай вирощують кристали багатьох органічних і неорганічних речовин, що добре розчиняються у воді. Прикладами є сегнетова сіль, селітра, сегнетоелектричні матеріали та інші сполуки [6].

Найпростіший метод полягає в підвищенні концентрації розчину шляхом випару розчину. Більш складним є метод, у якому розчинник циркулює. Затравки зі зростаючими кристалами обертаються в розчині та, крім того, відбувається циркуляція розчину (*Рис.1.2.*). У центральній ємності підтримується температура, яка перевищує температуру кристалізації. За таких умов речовина, що знаходиться на дні посудини, активно розчиняється. Утворений пересичений розчин за допомогою мішалки безперервно перекачується до правої посудини, де температура вже дорівнює температурі кристалізації [3]. Тут розчин охолоджується, перемішується і, залишаючись у стані пересичення, через нижню трубку надходить у ліву посудину. Саме з її об'єму і відбувається ріст кристалу.

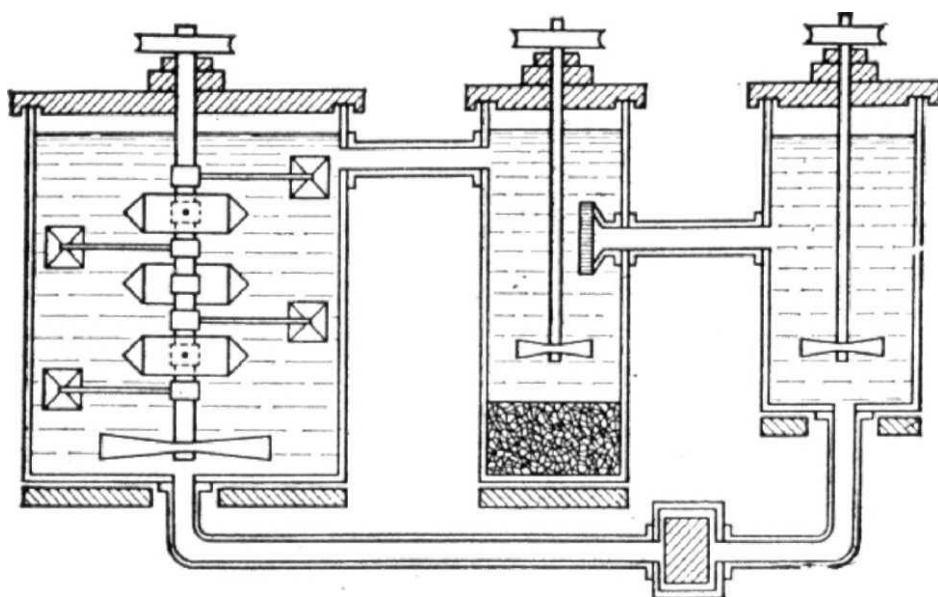


Рис. 1.2. Схема вирощування кристалів з розчину із циркуляцією розчинника.

Частини розчину, що втратили розчинену речовину, стають менш щільними, підіймаються вгору та повертаються з лівої посудини до правої. Там вони знову контактують із твердою речовиною на дні й повторно насичуються. Завдяки цьому процес відбувається циклічно, а кристал зростає в умовах безперервного підживлення свіжими порціями пересиченого розчину [5].

Окремим різновидом кристалізації з розчинів є *гідротермальний метод*. Він використовується для речовин, які майже не розчиняються за нормальних умов, але їх розчинність значно збільшується при високих температурах і підвищеному тиску. Саме тому гідротермальний синтез дає змогу вирощувати кристали матеріалів, що іншими способами кристалізації отримати майже неможливо. На (Рис.1.3) наведена схема гідротермального методу [7]. В автоклаві для кристалізаційного процесу створюють досить, високий тиск до 3 кбар (300 МПа), і температуру до 700°C, а також необхідний градієнт температури. У нижній частині автоклава температура підтримується більш ніж у верхній. Внаслідок виникаючих конвекційних потоків, які утворюються в

розчині через наявність градієнта температури, відбувається безперервний перенос розчиненої речовини до зростаючого на затравці кристалу [6].

Гідротермальний метод – єдиний метод, що застосовується для вирощування монокристалів речовин, які при підвищенні температури переходять в інші поліморфні модифікації або плавляться зі зміною сполуки [7].

При гідротермальному синтезі кристали виростають із досконалою структурою. За допомогою цього методу вирощують монокристали кварцу, гранатів, алюмосилікатів, вольфраматів.

Недоліки методу: дуже маленька швидкість росту і складна громіздка апаратура.

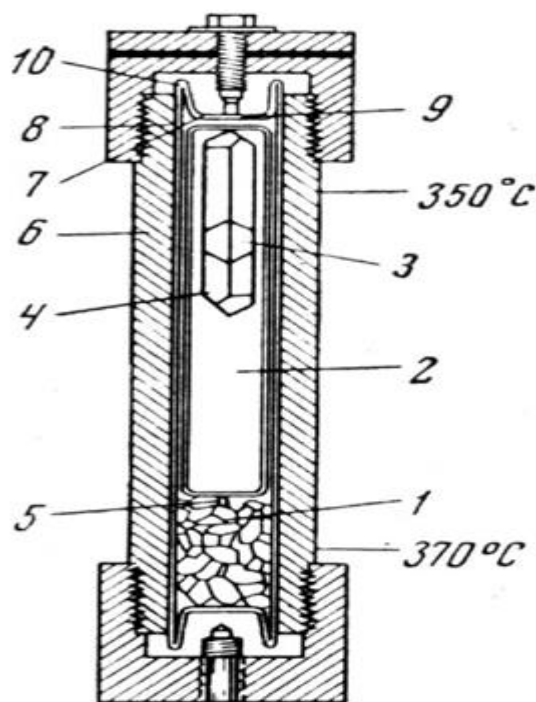


Рис. 1.3. Схема гідротермального методу вирощування кристалів кварцу:

1 – живильне середовище; 2 – лужний водяний розчин, який перебуває під тиском; 3 – затравка; 4 – виростлий кристал; 5 – опора; 6 – кожух; 7 – конічний наконечник; 8 – внутрішня трубка; 9 – запобіжна діафрагма; 10 – приварений бортик високою, ніж у верхній [7].

Вирощування монокристалів із розплавів.

Методи вирощування монокристалів із розплавів базуються на принципах кінетичної теорії росту кристалів. Кристал може збільшуватися в розмірах лише

тоді, коли біля його поверхні підтримується сталий температурний градієнт. Це означає, що в установці для кристалізації обов'язково мають бути джерело тепла та зона охолодження. Іншими словами, після утворення зародка швидкість росту монокристалу визначається тим, наскільки ефективно відводиться прихована теплота кристалізації з межі поділу між твердою фазою та розплавом [17].

Методи цієї групи застосовують для матеріалів, які плавляться без зміни хімічного складу, не зазнають поліморфних перетворень і не проявляють високої хімічної активності за температур плавлення.

Способи вирощування монокристалів із розплавів класифікують відповідно до механізму відведення тепла з кристалізаційної зони. У різних методиках або змінюють температуру розплаву при нерухомій затравці, або переміщують кристал у середовищі з визначеним температурним градієнтом [18].

Важливо, щоб переохолодження в зоні кристалізації було дуже малим – не більше кількох градусів. За таких умов спонтанне зародження кристалів майже не відбувається. Якщо ж до поверхні розплаву піднести затравочний кристал, він стає центром організованої кристалізації. Розплав починає нашаровувати тверду фазу саме на цю затравку, і внаслідок цього формується монокристал, орієнтація якого точно відповідає орієнтації вихідного кристала–затравки [18].

Метод Кіропулоса.

Метод Кіропулоса базується на регулюванні температури розплаву під час вирощування монокристалів. Існує декілька модифікацій цього методу, проте спільною для всіх є ідея локального охолодження тієї частини розплаву, де утворюється зародок і відбувається подальший ріст кристалу [20].

У практиці застосовують як спонтанне зародження, так і вирощування на затравочному кристалі. Розплав міститься в нерухомому тиглі, а тепло від зростаючого монокристалу постійно відводиться через затравку, яка закріплена на спеціальному холодильнику. Холодильник охолоджується водою або струменем холодного газу [20].

У міру того як кристал збільшується, холодильник піднімають (вручну або автоматично) так, щоб у контакті з розплавом залишався лише тонкий шар кристалу, який безпосередньо бере участь у рості. Це забезпечує поступове нарощування кристалу без занурення його всього об'єму в розплав. Процес росту кристала ілюструється на (рис. 1.4) [21].

Кристалізація всього розплаву відбувається за умови дуже невеликих температурних градієнтів – приблизно $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$, що практично усуває виникнення термічних внутрішніх напружень у готовому кристалі. Під час спонтанного зародження форма кристалу визначається законом Гіббса–Кюри–Вульфа: найактивніше розвиваються ті грані, які мають найменші кристалографічні індекси [22].

До недоліків методу відносять нестабільність швидкості росту. Вона змінюється через коливання умов теплообміну, тому для методу необхідна складна система точного контролю температури.

Метод Кіропулоса дозволяє вирощувати великогабаритні монокристали, зокрема оптичні кристали лужно-галоїдних сполук і металеві монокристали масою до кількох десятків кілограмів.

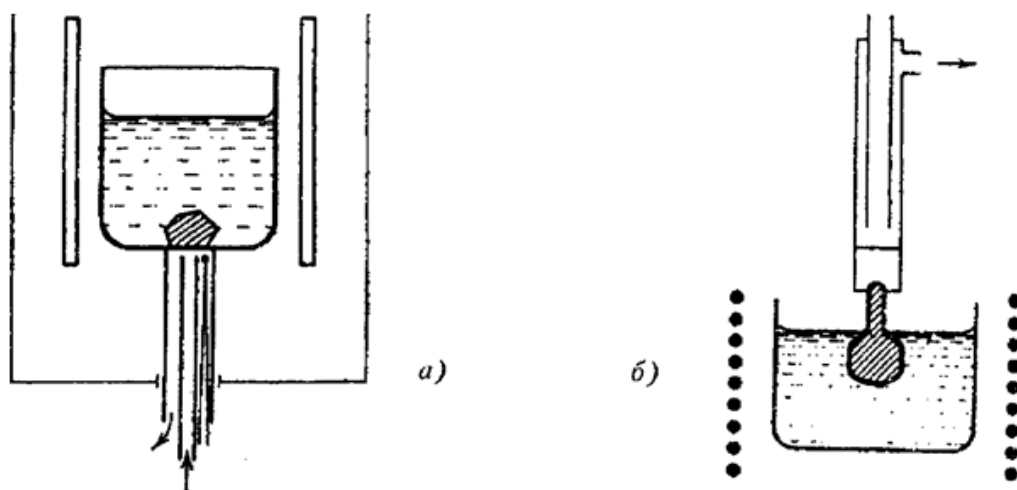


Рис. 1.4. Схема вирощування монокристалів методом Кіропулоса: а – спонтанна кристалізація; б – кристалізація на затравці.

Метод Чохральського.

У методі Чохральського, на відміну від методу Кіропулоса, температура розплаву підтримується сталюю. Затравка певної кристалографічної орієнтації занурюється в розплав, після чого змочується ним і повільно підіймається над поверхнею зі швидкістю 1–40 мм/год, яка не перевищує лінійну швидкість кристалізації (рис. 1.5) [23].

У процесі росту підтримується плоский фронт кристалізації, що дає змогу зменшити механічні напруження під час охолодження та забезпечити рівномірний розподіл легуючої домішки у всьому об'ємі кристала. Піднімальний механізм, на якому закріплена затравка, охолоджується проточною водою. Кристал фактично зростає не всередині розплаву, а над його поверхнею, тому його розміри не обмежуються габаритами тигля [22].

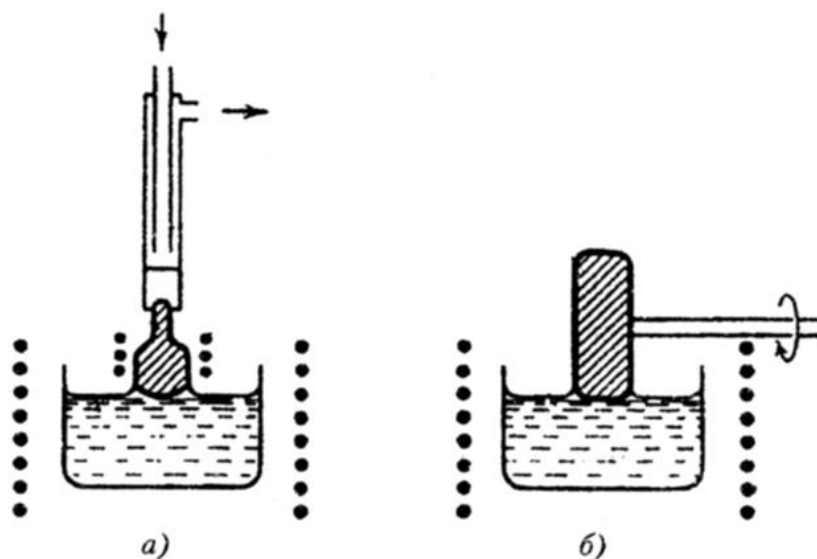


Рис. 1.5. Схема вирощування монокристалів методом Чохральського: а – у формі стрижнів; б – у формі дисків.

Перевагою методу Чохральського є відсутність прямого контакту між кристалом і стінками тигля, тому він зручний для вирощування монокристалів речовин, які мають великий стрибок об'єму при затвердінні. Крім того, виключається забруднення кристала внаслідок його взаємодії з матеріалом тигля. Можливість змінювати температуру розплаву і швидкість вирощування дозволяє

одержувати малодислокаційні кристали. Все це забезпечило широке використання методу Чохральського, особливо для вирощування монокристалів кремнію, германію, корунду, гранатів, ніобатів, а також монокристалів металів. За допомогою цього методу вперше були отримані практично без дислокаційні монокристали Si і Ge [22].

Метод Бріджмена-Стокбаргера.

У методі Бріджмена-Стокбаргера, або методі спрямованої кристалізації, кристалізаційний тигель з розплавом переміщується всередині трубчастій електричної печі. Іноді використовується протилежний варіант: піч піднімається, а пробірка залишається нерухомою. Переміщення здійснюється за допомогою електромотора або механізму типу «годинниковий хід» [23].

Суть методу полягає в наступному: тигель з конічним дном (якщо кристалізація відбувається без затравки) встановлюють у центральній зоні печі, де нагрів розподілений нерівномірно: центральна частина є найгарячішою, а верхня та нижня зони – більш холодними (див. рис. 1.6 а та 1.6 б) [23].

При переміщенні тигля з гарячої зони в холодну у вершині конуса утворюються кілька зародків, але активний росте лише один – той, вісь якого паралельна утворюючій тигля. Інші зародки пригнічуються, що забезпечує формування одного монокристалу. Використання затравки дозволяє контролювати кристалографічну орієнтацію кристалу [24].

У міру опускання тигля кристал поступово заповнює весь об'єм ємності. Швидкість переміщення печі (або тигля) повинна бути трохи меншою за швидкість росту кристалу вздовж тигля; у протилежному випадку верхні частини кристалу можуть формуватися неконтрольовано або з дефектами.

частини розплаву будуть кристалізуватися самостійно і у тиглі можуть з'являтися кілька кристалів різної орієнтації [24].

Недолік методу: обмеження росту кристала стінками контейнера, у результаті чого можливе виникнення внутрішніх напружень і забруднення кристала домішками з речовини контейнера [23].

Метод зонної кристалізації.

Метод зонної кристалізації став широко застосовуватися після того, як Бріджмен показав: під час спрямованої кристалізації домішки витісняються зростаючим кристалом і концентруються у рідкій фазі. Сутність методу зонної плавки полягає в наступному.

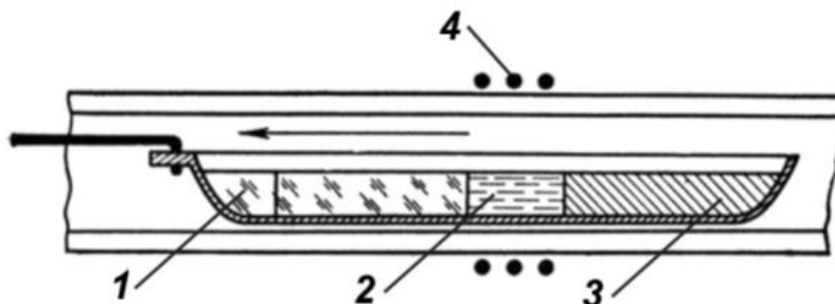


Рис. 1.6. Схема вирощування монокристалів методом зонної плавки: 1 – затравка; 2 – розплав; 3 – полікристалічний злиток; 4 – нагрівач.

На одному кінці тигля-човника, заповненого вихідним полікристалічним матеріалом, встановлюють монокристалічну затравку. Потім спеціальним нагрівачем локально розплавляють матеріал у вузькій зоні поблизу затравки [5]. Тигель переміщують відносно нагрівача: у зоні нагріву речовина плавиться, а за нею відбувається кристалізація, і затравка починає рости.

При цьому домішки, які мають вищу розчинність у рідкій фазі, переміщуються разом із фронтом кристалізації до протилежного кінця злитка. Повторюючи процес кілька разів, можна досягти високого ступеня очищення матеріалу та виростити монокристал з високою структурною досконалістю [6].

За допомогою цього методу із застосуванням електронно–променевого нагрівання були вирощені монокристали найбільш тугоплавких матеріалів, таких як вольфрам, молібден і титан.

Метод Вернейля.

Метод Вернейля належить до безтигельних методів вирощування монокристалів.

На (рис.1.7) показано схему вирощування монокристалів із розплаву методом Вернейля. У цьому способі дрібнодисперсний порошок вихідної речовини надходить у зону киснево–водневого полум'я. У середині бункера (1) розташована посудина з сітчастим дном, через яке порошок невеликими порціями падає на так звану «свічку», кінець якої обмивається полум'ям газу [7]. Падаючі частинки розплавляються та спікаються на кінці свічки, формуючи кінчну затравку.

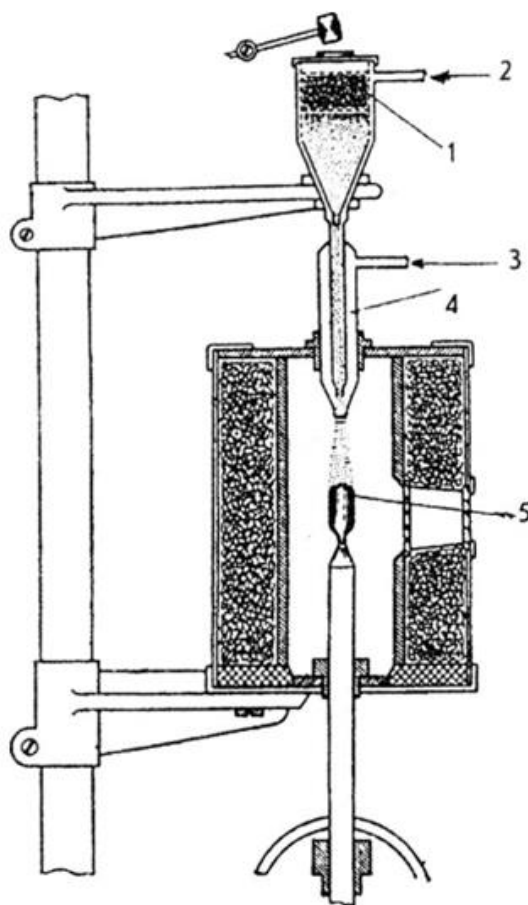


Рис. 1.7. Схема вирощування монокристалів методом Вернейля: 1 – контейнер для вихідного матеріалу; 2 – введення кисню; 3 – введення водню; 4 – пальник; 5 – зростаючий кристал.

Коли затравка досягає потрібних розмірів і форми, умови горіння газу коригуються так, щоб розплавити вершину конусу, а подальше регулювання температури полум'я забезпечує прилипання нових порошинок до затравки. Це дозволяє отримати єдиний кристал, орієнтований уздовж температурного

градієнту. Кристал зростає поступово, формуючи сталактитоподібну структуру [7].

Метод Вернейля широко використовується для отримання монокристалів тугоплавких матеріалів, таких як корунд і його різновиди – рубін, сапфір, циркон, шпінель тощо. Для вирощування безколірного монокристалу корунда як шихта застосовується окис алюмінію. Для червоного рубіну додають невелику кількість окису хрому, а для сапфіру – окис ванадію [7].

Переваги методу Вернейля:

- можливість кристалізації при температурах вище 2000 °C у повітрі;
- технічна простота;
- можливість прямого спостереження за ростом кристалу;
- можливість регулювання форми кристалу.

Недоліки методу:

- властивості кристалу залежать від складу середовища полум'я;
- кристали піддаються дії значних температурних градієнтів, тому для зменшення внутрішніх напружень часто необхідно проводити наступний високотемпературний відпал.

1.3. Методи вирощування полікристалів.

Отримання ZnSe методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). На основі явища безкисневого горіння був розроблений метод самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) для отримання тугоплавких, термостійких та надтвердих матеріалів із порошків компонентів. Характерною особливістю СВС є практично відсутнє виділення газу та формування повністю конденсованих продуктів. Чистота кінцевого матеріалу визначається чистотою вихідних компонент, а високі температури сприяють додатковому очищенню продукту під час синтезу [1].

Суть методу полягає у поширенні екзотермічної реакції тепловою хвилею по заздалегідь підготовленій шихті. Тепло хімічного перетворення забезпечує утворення кінцевих продуктів у вигляді сполук, без потреби в зовнішніх

нагрівальних пристроях. Цей метод відрізняється від класичної порошкової металургії тим, що формує активні зони реагування всередині шихти та економить значну частину енергії [1].

Метод СВС знайшов широке застосування для виготовлення термостійких і надтвердих матеріалів, а також для напівпровідників A^2B^6 , зокрема $ZnSe$, який активно використовується в прикладній оптиці. Традиційні методи його отримання є складними та вимагають високих екологічних стандартів [12].

Механізм утворення $ZnSe$.

Реакція відноситься до гетерогенних процесів із дисперсними компонентами [4]. Під час взаємодії утворюються конденсовані продукти. Дифузійні процеси забезпечують часткове реагування компонент, а наявність плівки продукту, що розділяє реагенти, сприяє автореагуванню в зоні СВС.

Гетерогенність шихти впливає на кінетику реакції, тому компоненти використовують у вигляді дрібнодисперсних порошків, які ретельно перемішують. Для підготовки шихти металеві частки цинку (~ 5 мкм) обкладають більш дрібним порошком селену [14]. Суміш пресують під тиском до 50 МПа, що підвищує теплопровідність суміші на два порядки.

Отримані зразки мають форму циліндрів діаметром 30 мм і висотою 30 мм, розташованих у кварцовому циліндрі по 5–6 штук для забезпечення стаціонарного поширення теплової хвилі. Реагування ініціюється спіраллю, розігрітою до ~ 1500 К, а ампули із шихтою ізолюють кварцовим піском та поміщають у реактори з інертною атмосферою (Ar або Ne) при тиску до $1,5 \cdot 10^7$ Па [5].

Температурні та кінетичні особливості.

Активне реагування починається при температурі потоку $T \approx 800$ К;

Температура горіння для стехіометричного складу $T_g \approx 1700$ К, що відповідає адіабатичним розрахункам і термодинамічним спостереженням.

Механізм реагування: при $T < 490$ К цинк залишається твердим, і реакція майже не відбувається; підвищення рухливості селену запускає реакцію у всьому об'ємі продукту.

Швидкість поширення теплової хвилі становить $V_T \approx 12$ мм/с і практично не змінюється при варіації тиску ($1 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^7$ Па) або попередньому розігріві шихти до 600 К. Ступінь перетворення та хімічний склад продуктів залишаються стабільними, що робить метод надійним для промислового синтезу ZnSe [16]

Метод фізичного парофазного осадження.

Метод фізичного парофазного осадження (Physical Vapor Deposition, PVD) полягає у формуванні плівок через газову фазу без хімічних перетворень прекурсорів. Тобто метод придатний лише для речовин, стабільних у газовій фазі [4].

Найпоширенішим підходом у PVD є термічне випаровування, коли матеріал нагрівається у тиглі до стану пари, після чого конденсується на підкладці [5]. Підкладка може бути кімнатної температури, нагрітою або охолодженою, залежно від потреб експерименту. В більшості установок підкладка розташована напроти джерела випаровування, проте можливе й інше розміщення.

Випаровування проводять переважно при зниженому тиску, щоб зменшити зіткнення молекул пари з газами і уникнути забруднення осадженої плівки. Метод часто доповнюється плазмовою обробкою, де іони аргону, прискорюючись, ударяють по електродах із металу або оксиду металу, випаровуючи їх частинки, які осідають на підкладці [17].

Існує також варіант молекулярно–променевої епітаксії (MBE), де матеріал видалається з мішені за допомогою імпульсного лазера. Частинки осідають на підкладці у плазмі аргону або кисню, що дозволяє отримувати плівки високої якості з контролем кристалографічної орієнтації (рис. 1.8) [17].

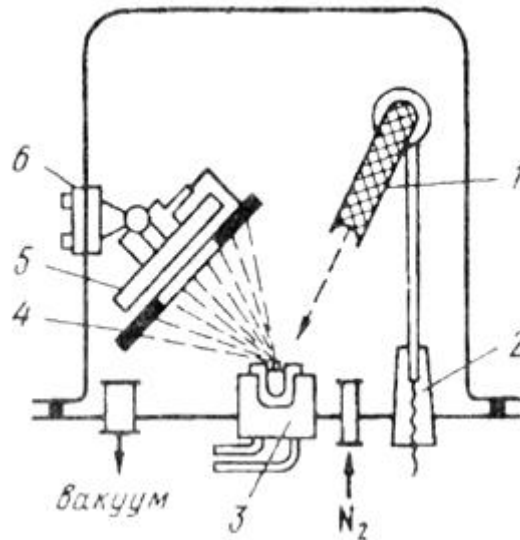


Рис. 1.8. Схема PVD установки с испарением электронно-променной гарматою. 1 – порожнистый катод с электронно-променной гарматою; 2 – живлення елетронної променевої гармати; 3 – водоохолоджуваний тигель джерелом матеріалу; 4 – магнітна заслінка, 5 – підкладка-мішень; 6 – живлення підкладки [17].

Методи випаровування (Evaporative deposition).

Термічне випаровування – матеріал нагрівається до стану пари та конденсується на підкладці. Випаровування електронним променем (Electron beam evaporation) – енергія електронного пучка спричиняє випаровування матеріалу [4].

Випаровування лазерним променем (Pulsed laser deposition / ablation) – атоми та іони видаляються з поверхні мішені імпульсним лазером.

Випаровування електричною дугою (Arc evaporation / Arc-PVD) – атоми та іони вивільняються з матеріалу під дією електричної дуги між електродами.

Епітаксія молекулярним променем (Molecular Beam Epitaxy, MBE) – атоми та молекули матеріалу осідають на підкладці з контролем напрямку та орієнтації, що дозволяє формувати монокристалічні плівки високої якості [13].

1. Розпилення (англ. sputtering): Вихідний матеріал розпорошується бомбардуванням іонним потоком і переходить в газову фазу.

– Напилювання з підтримкою іонним променем (англ. ion beam assisted deposition, IBAD)

2. Імплантація іонів

PVD–процес застосовують для створення на поверхні деталей, інструментів і обладнання функціональних покриттів – зносостійких, корозійно–стійких, антифрикційних, антизадирних і т. д. Процес використовується при виробництві годинників з золотим покриттям. Основною перевагою даного методу є можливість осадження покриттів на термічно не стабільні покриття (наприклад пластмаси) [13]

Метод хімічного паровозного осадження.

Хімічне паровозне осадження (CVD) – це хімічний метод отримання твердих неорганічних покриттів, зазвичай високої чистоти. Суть методу полягає у формуванні кінцевого продукту на підкладці–мішені, яка розташована в найбільш нагрітій зоні реактора.



Рис. 1.9. Зовнішній вигляд установки для отримання покриттів методом PVD.

Кінцевий продукт утворюється шляхом:

- хімічної взаємодії газоподібних прекурсорів у гарячій зоні;
- термолізу пари речовини–прекурсора.

Прекурсори можуть бути газоподібними, рідкими або твердими. У випадку рідких чи твердих речовин їх попередньо випаровують або возгоняють у спеціальній зоні реактора, а потім транспортують до підкладки за допомогою газа–носія, який може бути інертним або брати участь у синтезі [11].

Можлива організація процесу без газу–носія, у цьому випадку експеримент виконують під динамічним вакуумом. Якщо реакція супроводжується утворенням газоподібних побічних продуктів, вони видаляються потоком газу–носія або під дією динамічного вакууму.

Види CVD по тиску під час процесу

1. Атмосферне CVD (APCVD, Atmospheric chemical vapor deposition)

Процес проводиться при атмосферному тиску.

CVD низького тиску (LPCVD, Low Pressure CVD)

- Тиск нижчий за атмосферний.
- Знижений тиск зменшує ймовірність небажаних реакцій у газовій фазі та забезпечує більш рівномірне осадження плівки на підкладку.

- Більшість сучасних установок використовують саме LPCVD.

2. Вакуумне CVD (UHVCVD, Ultra High Vacuum CVD)

Процес проводиться при дуже низькому тиску (зазвичай значно нижче 1 Па). Використовується для отримання надчистих покриттів та контролю товщини і складу плівки. Кількість різновидів CVD велика, і вони відрізняються апаратурним оформленням, умовами проведення та типом прекурсорів, принцип процесу CVD показано на (рис. 1.10). [11].

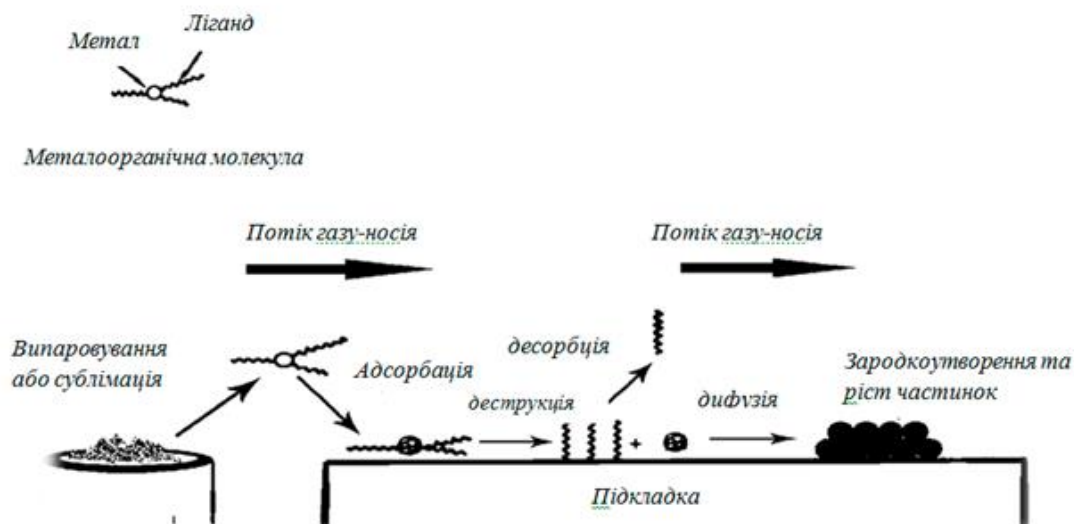


Рис 1.10. Схема хімічного паровофазного осадження на прикладі MOCVD.

1.4. Контроль та характеристика вирощених кристалів.

Для отримання якісних кристалів важливо забезпечити стабільні та оптимальні умови під час росту. До основних параметрів, які необхідно контролювати, належать:

Температура – підтримка стабільної температури та контроль температурного градієнта [6]. Різкі коливання або нерівномірний градієнт можуть призвести до утворення дефектів, внутрішніх напружень або неоднорідного росту.

Чистота середовища – важливо забезпечити максимально чисту атмосферу, уникати присутності пилу, вологи або небажаних домішок; в багатьох експериментах використовують інертні гази або роботу у вакуумі [7].

Концентрація розчину / парової фази – необхідно підтримувати оптимальну концентрацію, яка обумовлює рівномірний і контрольований ріст кристалів. Занадто висока чи низька концентрація можуть призвести до нерівномірного росту, зародження дефектів, нерівномірностей [8].

Швидкість росту – важливо контролювати швидкість росту, охолодження (якщо застосовується), подачу реагентів або розчинника, обертання (якщо передбачено), щоб уникнути механічних чи структурних дефектів [8].

Правильна організація цих параметрів дає змогу максимально наблизитися до «ідеальних» умов росту, що підвищує шанси отримати великі, однорідні та бездефектні кристали.

Характеристика та оцінка вирощених кристалів.

Після росту проводиться оцінка отриманих кристалів за рядом критеріїв, щоб перевірити якість і придатність зразків для подальших досліджень або застосувань, принцип спостереження показано на (рис. 1.11).

- Розмір – вимірюється найбільший лінійний розмір отриманого кристалу. Для багатьох досліджень (наприклад, рентгенівської кристалографії) важливі монокристали відповідного розміру.
- Форма (габітус) – аналізують наявність чітко виражених граней, симетрію, правильність форми; бажано, щоб кристал мав правильну, геометрично очікувану форму (наприклад – відповідно до сингонії) [6].
- Прозорість / зовнішній вигляд – оцінюється візуально: прозорість, однорідність, відсутність помутнень, включень чи нерівностей. Колір або характерне забарвлення (якщо є) також можуть бути сигналом присутності домішок або дефектів [7].
- Наявність дефектів – дефекти можуть бути зовнішніми (тріщини, розшарування, нерівності поверхні) або внутрішніми (домішки, дефекти ґратки, дислокації, мозаїчність тощо).

Методи оцінки якості кристалів

Для повноцінної характеристики часто комбінують кілька методів – від простих до високотехнологічних:

- Візуальна оцінка – найпростіший і базовий метод, що включає огляд форми, прозорості, кольору, наявності крупних дефектів (тріщин, нерівностей, непрозорих включень).
- Мікроскопія – оптична або електронна мікроскопія для детального вивчення поверхні та структури: дозволяє виявити дефекти, включення, неоднорідності, нерівності, тріщини або порівняно дрібні недоліки, які не видно неозброєним оком.

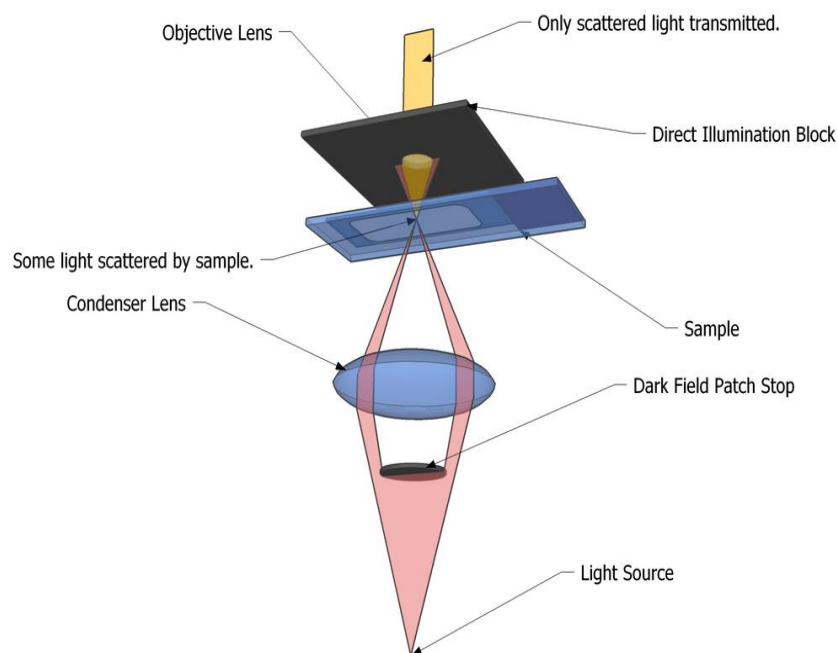


Рис 1.11. Принципова схема спостереження мікроструктури полікристалічного ZnSe в режимі темного поля.

- Рентгенівський аналіз / дифракція (XRD) – найпотужніший метод для вивчення кристалічної структури: дозволяє визначити параметри ґратки, сингонію, ступінь впорядкованості, фази, наявність домішкових фаз або дефектів у структурі типову XRD-картину наведено на (рис. 1.12)..

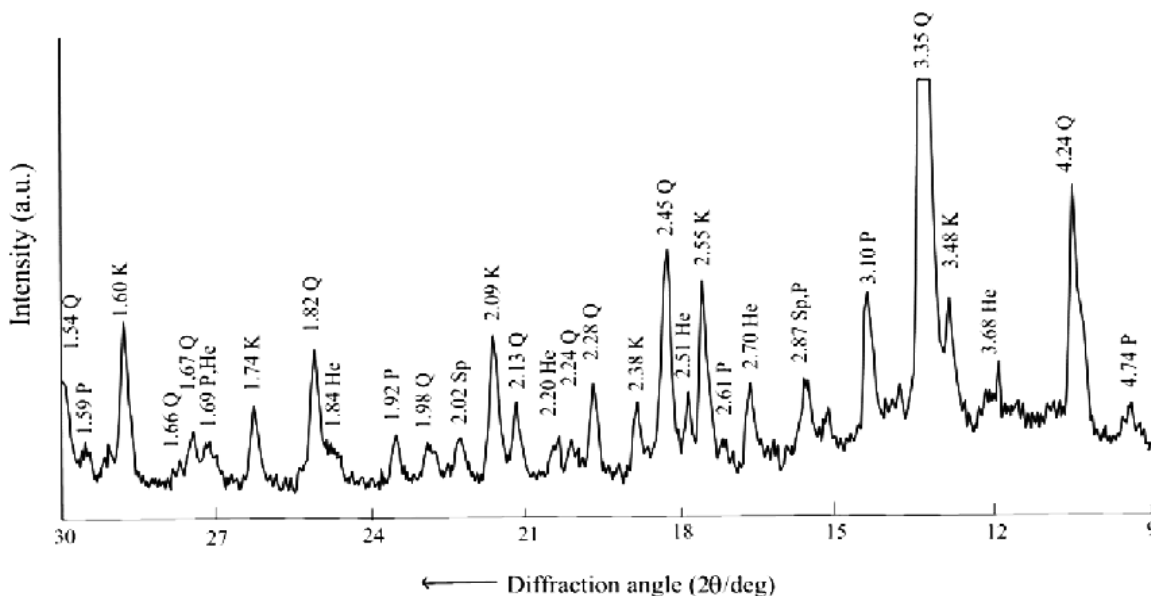


Рис 1.12. Рентгенівська дифракційна картина (XRD) полікристалічного ZnSe.

- Комбіновані або додаткові методи – за потреби: спектроскопія, електронна мікроскопія, дифракційні методи на основі електронів, томографія, залежно від характеру кристалу та мети дослідження. У багатьох випадках одразу декілька методів дають найбільш повну картину [8].

Як показує практика, одного методу часто недостатньо. Наприклад, лише візуальна оцінка не дає інформації про внутрішні дефекти, а лише про поверхню кристалу. З іншого боку, лише рентгенівський аналіз може не виявити певні макроскопічні дефекти або аспекти морфології, що важливі для подальшого використання кристалів. Тому поєднання візуального огляду + мікроскопії + рентгенівського аналізу забезпечує найбільш надійну та повну перевірку якості кристалів.

РОЗДІЛ 2. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ТА ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

2.1. Теоретичні основи оптичних властивостей бінарних напівпровідників напівпровідників.

Селенід цинку (ZnSe) належить до групи бінарних напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$, що мають кубічну кристалічну ґратку типу цинкової обманки (сфалериту). Важливою фізичною характеристикою даного матеріалу є ширина забороненої зони, яка при кімнатній температурі становить приблизно 2,67 еВ. Оскільки ZnSe класифікується як прямозонний напівпровідник, у якому екстремуми зони провідності та валентної зони збігаються за значенням хвильового вектора k , він демонструє високу ефективність у процесах фотолюмінесценції та оптичних переходах, приклад визначення характеристик оптичних переходів зображено (рис. 2.1). Окрім специфічних електронних властивостей, цей матеріал вирізняється значною механічною міцністю, хімічною стабільністю та широким діапазоном оптичної прозорості. Завдяки поєднанню перелічених характеристик, селенід цинку знаходить широке практичне застосування як базовий матеріал для виготовлення елементів інфрачервоної оптики, зокрема лінз, захисних вікон та інших компонентів ІЧ-систем [2].

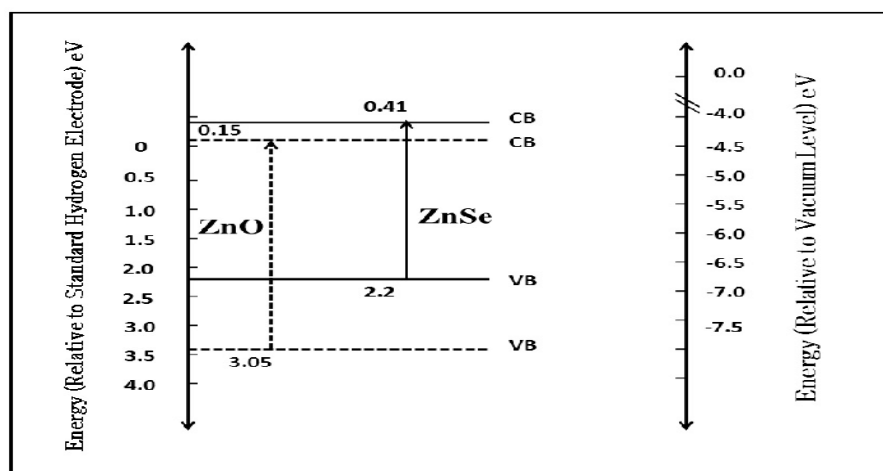


Рис 2.1. Енергетична зонна діаграма ZnSe у порівнянні з ZnO відносно стандартного водневого електрода та вакуумного рівня.

Характерною особливістю селеніду цинку є наявність надзвичайно широкого спектра оптичної прозорості, що охоплює діапазон від 0,6 мкм до значень, які перевищують 20 мкм. При взаємодії з фотонами, енергія яких перевершує ширину забороненої зони E_g , у матеріалі спостерігається фундаментальний край поглинання (absorption edge), локалізований на межі ультрафіолетового та синьо-зеленого ділянок видимого спектра. Водночас в інфрачервоній області спектра ZnSe вирізняється мінімальними оптичними втратами завдяки низькому коефіцієнту поглинання. Така сукупність характеристик зумовлює широке впровадження селеніду цинку як ключового матеріалу для створення елементів ІЧ-оптики та високопотужних лазерних систем, зокрема на основі CO₂-лазерів, де критично важливим є поєднання прозорості та стійкості до променевого навантаження [2].

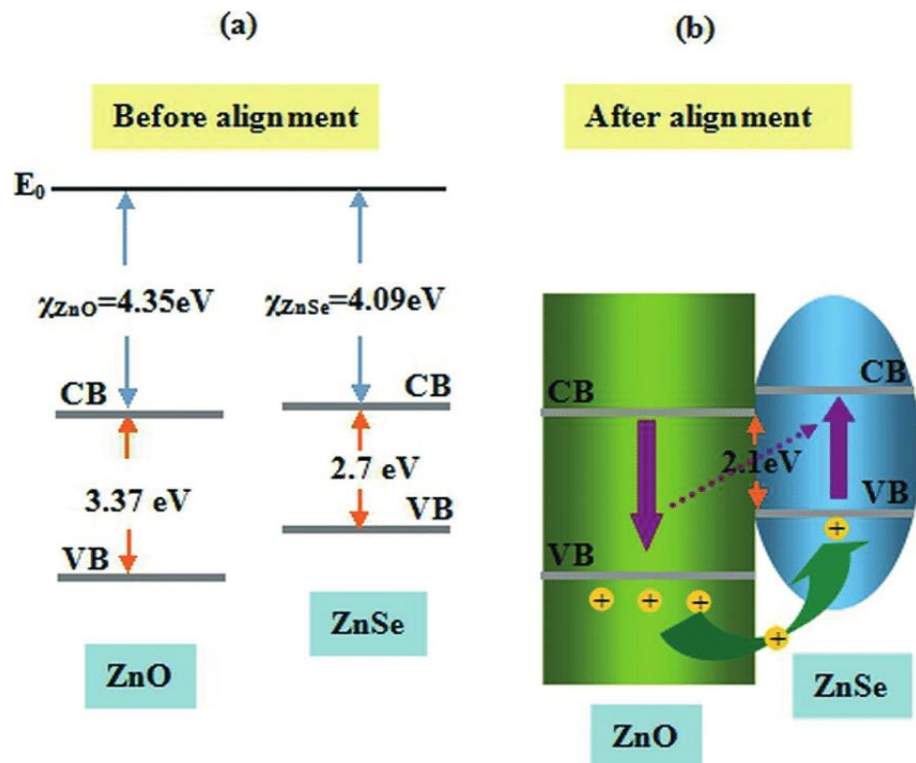


Рис. 2.2. Зонна діаграма гетероструктури ZnO/ZnSe до та після вирівнювання рівнів Фермі.

Показник заломлення ZnSe змінюється залежно від довжини хвилі: у видимому/близькому видимому спектрі значення ближче до ~ 2.6 – 2.7 , тоді як в інфрачервоному (наприклад, $10.6\text{ }\mu\text{m}$) – близько 2.40 . Спектральна залежність цих параметрів для ZnSe показана на (рис.2.3) [9].

Така дисперсія показника заломлення забезпечує стабільну оптичну поведінку у широкому діапазоні – корисно для ІЧ-лінз, вікон, оптичних компонентів.

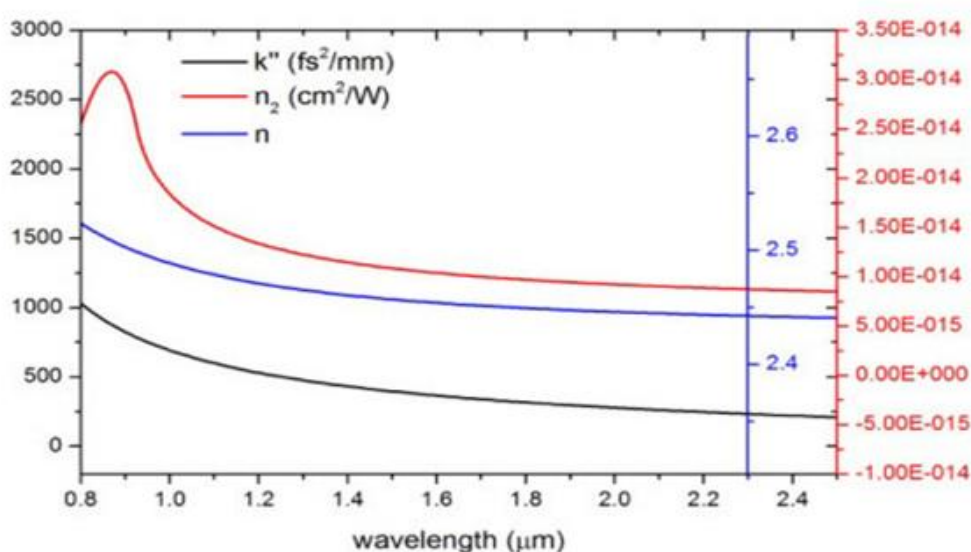


Рис. 2.3. Спектральні залежності показника заломлення n , нелінійного показника заломлення n_2 та коефіцієнта групової дисперсії k для ZnSe.

У ZnSe можливі утворення екситонів – зв’язаних електрон–діркових пар, особливо помітних біля енергетичного порогу поглинання. Це важливий фактор для фотолюмінесценції та оптичних переходів [10].

При оптичному або електронному збудженні можуть спостерігатися крайові (band–edge) переходи, а також рекомбінація через екситонні стани, що визначає колір світіння, інтенсивність, спектр випромінювання – і служить показником якості кристала [9].

Висока чистота, однорідність кристала та мінімальна концентрація дефектів – критично для сильних і чистих екситонних переходів та стабільної

фотолюмінесценції, типові спектри фотолюмінесценції монокристалічного ZnSe наведені на (рис. 2.4).

Ці схеми допомагають ілюструвати, як електронна структура матеріалу (зона провідності, валентна зона, екситонні стани) впливає на оптичні процеси.

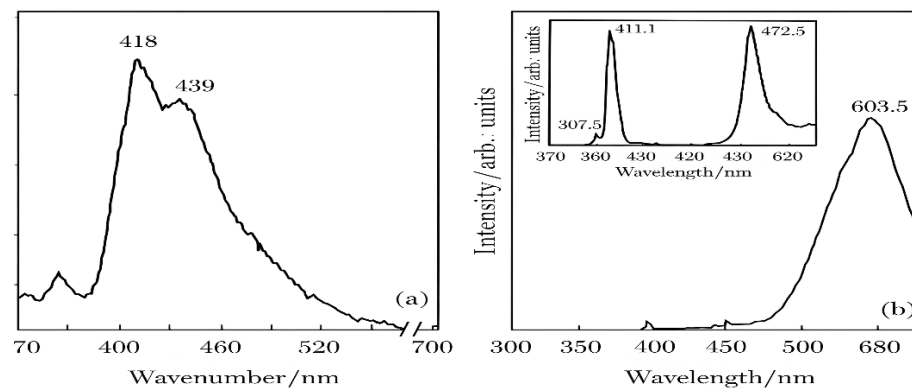


Рис. 2.4. Спектри фотолюмінесценції полікристалічного ZnSe.

Через широке вікно прозорості (від ~ 0.6 μm до $20+$ μm) ZnSe підходить для оптичних компонентів – від видимої до ІЧ–оптики, включно з ІР–лінзами, вікнами, лазерною оптикою.

Важливо забезпечити високу кристалічну якість, мінімізувати домішки й дефекти – це впливає на чистоту спектральних переходів, поглинання, прозорість, стабільність показника заломлення, а також на ефективність люмінесценції чи оптоелектронних застосувань [8].

При плануванні застосування ZnSe як оптичного матеріалу потрібно враховувати спектральні межі, дисперсію $n(\lambda)$, можливі втрати через поверхневе відбиття чи поглинання, а також чутливість до обробки поверхні (полірування, дефекти) [8].

2.2. Особливості оптичної поведінки монокристалічних напівпровідників.

Монокристалічні напівпровідники демонструють широкий спектр оптичних явищ, що визначаються їх електронною структурою, симетрією кристалічної ґратки, концентрацією носіїв заряду та наявністю дефектів. Оптичні властивості таких матеріалів відіграють ключову роль у роботі фотодіодів,

світлодіодів, лазерних структур, інфрачервоних сенсорів та сонячних елементів [9].

Основою оптичної поведінки напівпровідника є його зонна структура: валентна зона, зона провідності та заборонена зона (bandgap) зображено на (рис. 2.5) [11]. Поглинання фотонів відбувається у разі виконання умови: $h\nu \geq E_g$

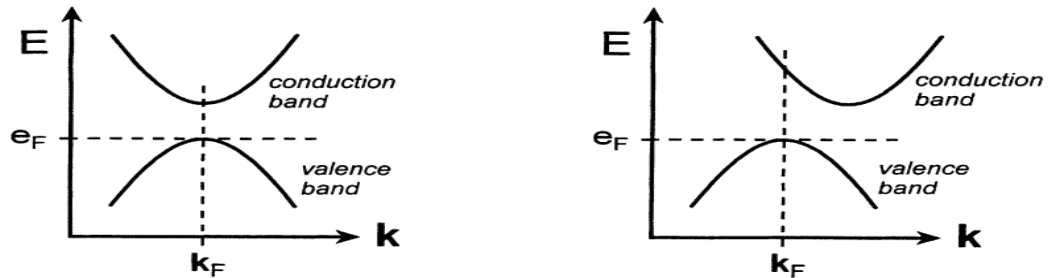


Рис. 2.5. Схематичні зонні діаграми напівпровідника з різним положенням рівня Фермі.

Існують два типи міжзонних переходів:

- Прямі (direct bandgap) – мінімум зони провідності та максимум валентної збігаються у k -просторі. Поглинання різке та інтенсивне. Як видно з (рис. 2.1), ZnSe є прямозонним напівпровідником..
- Непрямі (indirect bandgap) – потребують залучення фонона, тому край поглинання згладжений.

Коефіцієнт поглинання визначає, яку частину світлового потоку матеріал поглинає. Вплив дефектних станів на оптичні процеси показано на (рис. 2.6).

Прямозонні напівпровідники:

- різкий край поглинання;
- висока ймовірність оптичних переходів, простіша інтерпретація спектрів.

Непрямозонні:

- плавний край;
- слабше поглинання поблизу E_g ;
- наявність фононних «хвостів».

Rate of doses	Absorption edges (eV)	Direct band gap (eV)	Indirect band gap (eV)	Activation Energy (eV)
Unirradiated	6.12	4.82	6.16	2.38
25	4.88	4.34	5.9	1.865
50	4.64	4.14	5.7	1.79
75	4.42	3.95	5.4	1.71
100	4.05	3.73	5.2	1.50

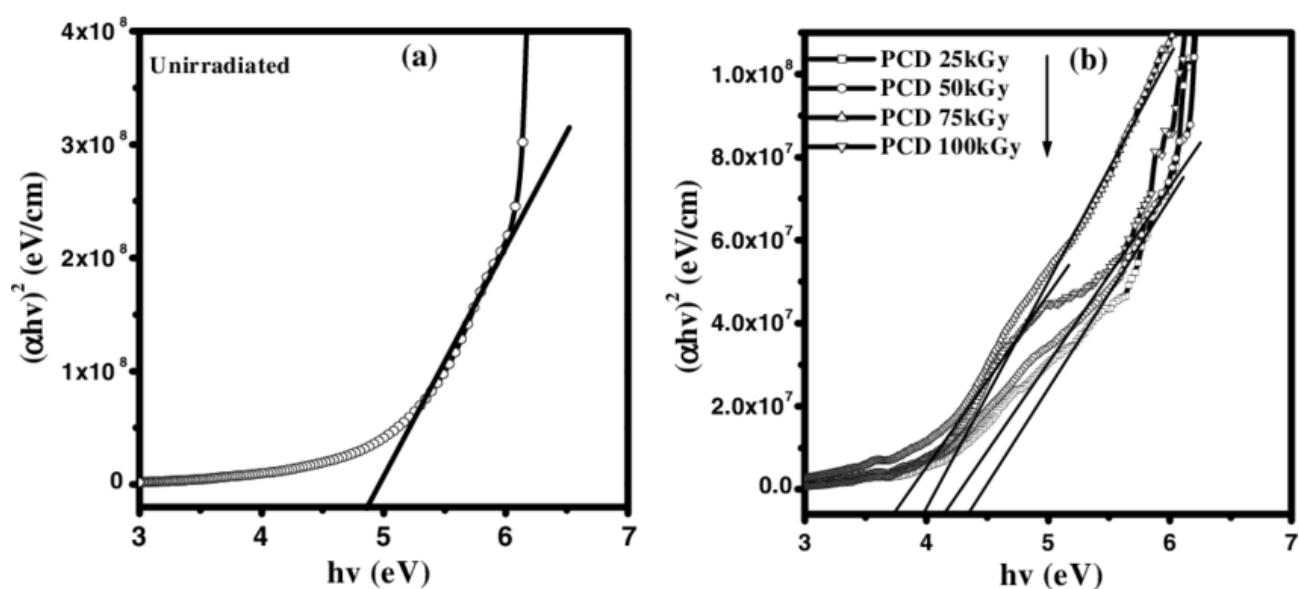


Рис. 2.6. Вплив опромінення на оптичні характеристики полікристалічного ZnSe

Екситони – зв’язані стани електрон–дірка – формуються поблизу краю поглинання та проявляються як вузькі піки у спектрі. Характерні екситонні особливості спектрів наведені на (рис. 2.7).

- Ефективні у кристалах з низькою дефектністю.
- Особливо важливі в ZnSe, GaAs, CdS.

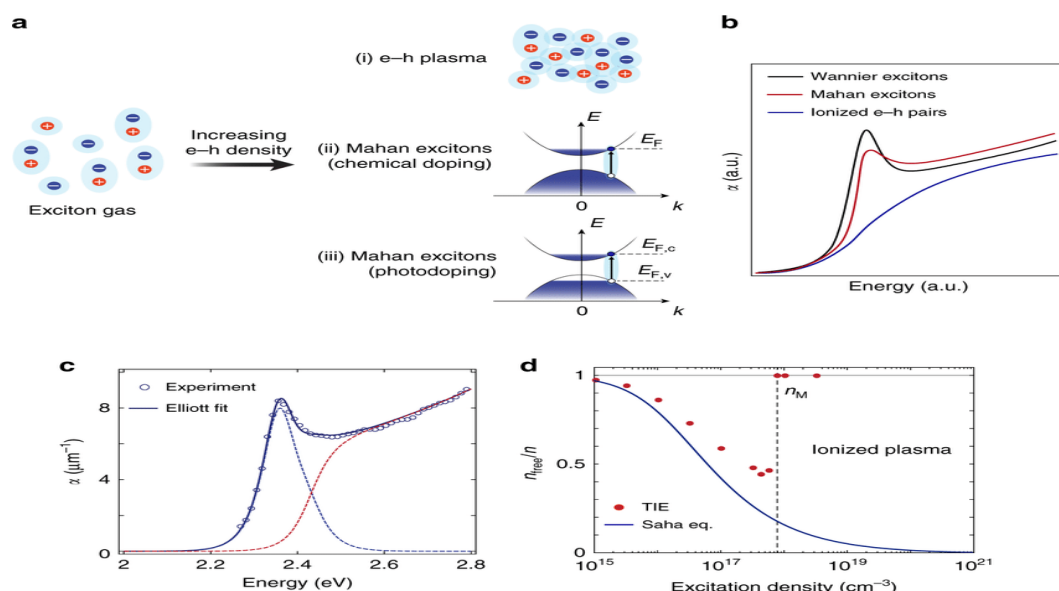


Рис. 2.7. Еволюція екситонних станів у ZnSe зі зростанням густини збудження.

Фотолюмінесценція відображає радіаційні рекомбінаційні процеси в матеріалі. Основні механізми: міжзонна рекомбінація; екситонна рекомбінація; домішкові переходи; рекомбінація через пастки та дефекти [12].

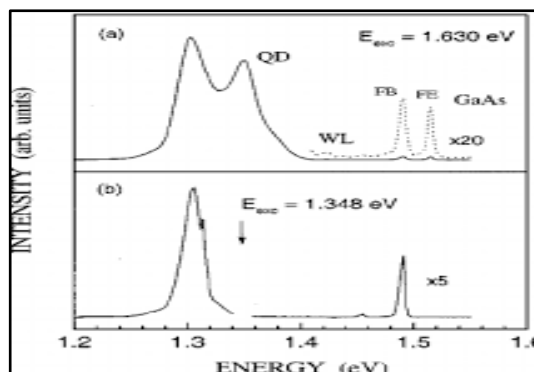


Рис. 2.8. Спектри фотолюмінесценції полікристалічного ZnSe.

Спектр ФЛ є чутливим до:

- домішок,
- структурної досконалості,
- напружень ґратки,
- енергетичних рівнів дефектів.

Дефекти створюють локальні енергетичні рівні в забороненій зоні, зображено на (рис 2.8):

- центри випромінювальної рекомбінації,
- пастки носіїв,
- донорні та акцепторні рівні.

Вони змінюють:

- інтенсивність ФЛ,
- час життя носіїв,
- форму краю поглинання,
- фотопровідність.

Наявність домішок може зумовлювати так звані U–та T–переходи. За високої концентрації носіїв ($>10^{18} \text{ см}^{-3}$) виникає зсув краю поглинання у бік вищих енергій. Це характерно для сильно легованих зразків і важливо для оптоелектроніки [13].

Фотопровідність відображає зміну електропровідності під дією світла:

$$\Delta\sigma=q(\Delta n \mu_n+\Delta p \mu_p)$$

Залежить від:

- часу життя нерівноважних носіїв τ ,
- наявності пасток,
- енергії фотонів,
- типу переходів (прямі/непрямі).

Монокристалічні напівпровідники проявляють:

- фононні резонанси у середньому ІЧ–діапазоні,
- плазмонні резонанси у легованих кристалах,
- сильне поглинання через коливання ґратки (reststrahlen bands).

Ці особливості лежать в основі:

- ІЧ–датчиків,
- термоелектричних матеріалів,
- оптичних вікон (ZnSe, Ge, GaAs).

У кристалах з низькою симетрією (GaN, ZnO, CdS):

- показник заломлення залежить від напрямку,
- коефіцієнт поглинання відрізняється вздовж оптичної осі,
- можливий подвійний промінь (біпрефрингентність).

Оптична поведінка монокристалічних напівпровідників визначає їх функціональні властивості у приладах. Ключові особливості:

- чітко виражені краєві переходи,
- екситонні структури,
- чутливість до дефектів,
- можливість прямої оцінки E_g ,
- характер фотопровідності,
- ГЧ–фононні особливості.

2.3. Оптичні властивості полікристалічних напівпровідників і порівняння з монокристалами.

Полікристалічні напівпровідники складаються з множини кристалічних зерен, розділених міжзеренними межами, що істотно впливає на їхні електронні та оптичні властивості зображено на (рис 2.9) [14]. На відміну від монокристалічних матеріалів, де симетрія та періодичність ґратки забезпечують однорідність оптичного відгуку, полікристалічні зразки мають складнішу структуру та підвищену кількість дефектів.

Полікристалічний напівпровідник складається з:

- зерен різної орієнтації,
- зерен з різними розмірами,
- міжзеренних меж,
- підвищеної кількості дефектів (структурних, електричних, хімічних).

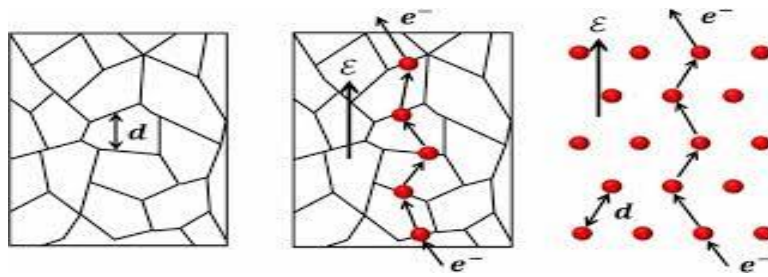


Рис. 2.9. Схематичне зображення перенесення носіїв заряду в полікристалічному напівпровіднику

Ці фактори зумовлюють такі оптичні ефекти:

- 1) Розсіяння світла, зображено на (рис 2.10).

 - Межі зерен та дефекти діють як центри розсіяння.
 - Світло багаторазово відбивається всередині структури.
 - Коефіцієнт пропускання є нижчим, ніж у монокристалах.

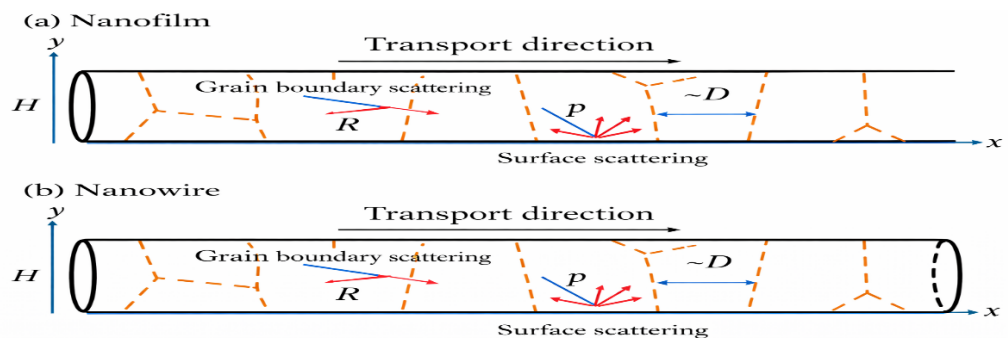


Рис 2.10. Схематичне зображення механізмів розсіяння носіїв заряду в наноплівках і нанодротах.

- 2) Зменшення оптичної прозорості, спектральні залежності коефіцієнта відбивання наведені на рис. (2.11).

Через розсіяння та поглинання на дефектах:

- пропускання зменшується,
- край поглинання стає слабко вираженим,
- спектральні особливості згладжуються.

- 3) Поглинання та край забороненої зони.

У полікристалах край поглинання зсувається та розширюється внаслідок:

- неоднорідності зернової структури,
- локальних варіацій ширини забороненої зони,
- напружень у зернах,
- дефектних станів у межах зерен.

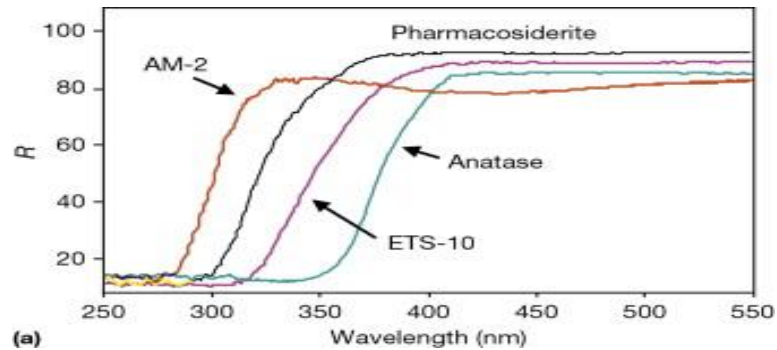


Рис. 2.11. Спектральні залежності коефіцієнта відбивання R у ультрафіолетовій та видимій області спектра.

4) Вплив дефектів і міжзеренних меж, схематичне зображення енергетичного бар'єра на межі зерен показано на рис. (2.12).

Межі зерен мають:

- високу концентрацію пасток,
- локальні потенційні бар'єри,
- нерівноважні електричні поля.

Це спричиняє появу:

- довгохвильового поглинання,
- домішкових та дефектних смуг у зоні низьких енергій,
- збільшення підпорогового поглинання.

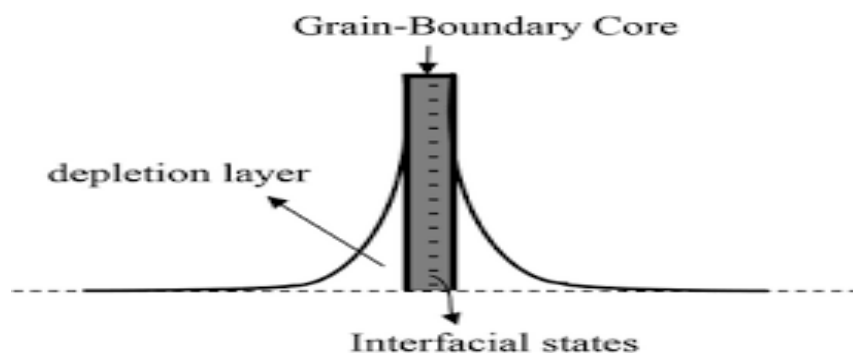


Рис. 2.12. Схематичне зображення енергетичного бар'єра на міжзеренній межі в полікристалічному ZnSe.

5) Ослаблення інтенсивності ФЛ.

Причини:

- інтенсивна нерівноважна рекомбінація на дефектах,
- зменшення часу життя носіїв,
- некогерентне розсіювання.

6) Наявність додаткових дефектних піків вплив дефектних станів на оптичні спектри проілюстровано на рис. (2.13).

Полікристали часто демонструють домішкові та міжзеренні смуги випромінювання, відсутні в монокристалі.

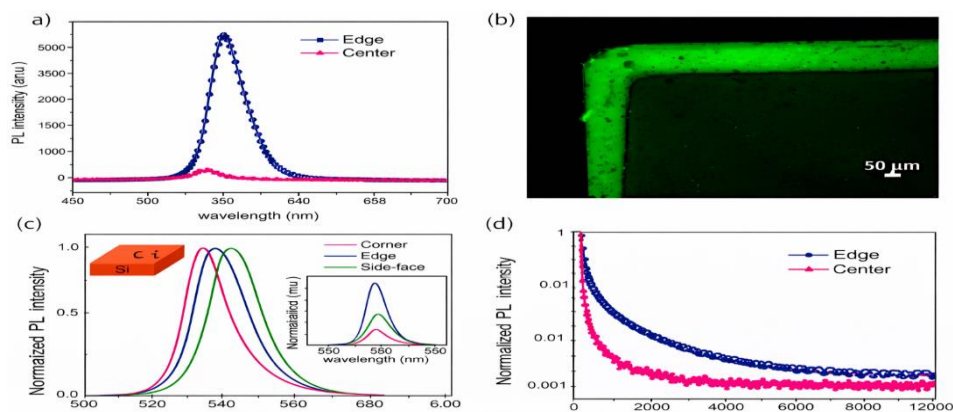


Рис. 2.13 Оптичні та люмінесцентні властивості полікристалічного ZnSe:

- (а) спектри фотолюмінесценції; (б) мікроскопічне зображення зразка;
 (в) порівняння спектрів для різних умов синтезу; (г) спектральна залежність інтенсивності випромінювання.

Властивість	Монокристал	Полікристал
Інтенсивність	Висока	Знижена
Ширина лінії	Вузька	Широка
Екситонні піки	Чітко виражені	Часто відсутні
Дефектні піки	Слабкі	Домінують

Фотопровідність у полікристалах.

Через пастки та межі зерен:

- швидкість рекомбінації зростає,
- час життя τ зменшується,
- фотопровідність знижується.

Вплив розміру зерен.

Розмір зерен полікристалу безпосередньо впливає на оптичні властивості:

Малі зерна (<1 мкм):

- значне розсіяння,
- сильне дефектне поглинання.

Великі зерна (>10 мкм):

- ближчі до монокристалічних властивостей,
- чіткіші оптичні переходи.

Порівняння полікристалічних та монокристалічних напівпровідників

Оптичний параметр	Монокристал	Полікристал
Прозорість	Висока	Нижча через розсіяння
Поглинання	Чітке, різке	Розмите, розширене
Край Eg	Різкий	Ширший
Фотолюмінесценція	Сильна, екситонна	Слабка, дефектна
Розсіяння	Мінімальне	Значне
Однорідність	Висока	Низька

Полікристалічні напівпровідники мають суттєво змінені оптичні властивості порівняно з монокристалами через:

- міжзеренні межі,
- широкий спектр дефектів,
- неоднорідну структуру,
- підвищене розсіяння світла.

Ці фактори роблять їх менш придатними для високоякісної оптоелектроніки (лазери, світлодіоди), але вони залишаються перспективними для:

- сонячних елементів,
- фотодетекторів,
- термоелектричних матеріалів,
- дешевих тонкоплівкових приладів.

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІВ ZnSe

3.1. Технологія одержання полікристалів ZnSe.

Серед значного числа методів вирощування полікристалів ZnSe, як свідчить літературні дані, найбільшу цікавість має дисоціативна сублімація [16]. Це пов'язано, в першу чергу, з достатньою вивченістю так званих термодинамічних і кінетичних закономірностей цього процесу. З іншої сторони, дисоціативна сублімація, має менш жорсткі вимоги до апаратного оформлення і чистоти вихідної сировини, тому використаний саме цей метод.

Установка, сконструйована на базі, стандартної дифузійної печі, що дозволяє проводити сублімаційне осадження в квазізамкненому об'ємі.

Для установки використовувався випарник (стаканчик) рис(3.1), який вміщав 100–150 г вихідного матеріалу. Тиск в системі досягав $P=10^{-5}$ мм.рт.ст.

Для забезпечення тиску компонентів в зоні випарника, максимально близьких до рівних співвідношень діаметрів випарника і діафрагми складає 7,5 мм. При цьому швидкість випаровування ZnSe найбільша.

Для перебігу процесу повинні бути встановленні відповідні температури для різних зон. Випарника в межах 900–1100 °С, а зони кристалізації в межах 800–1000 °С.

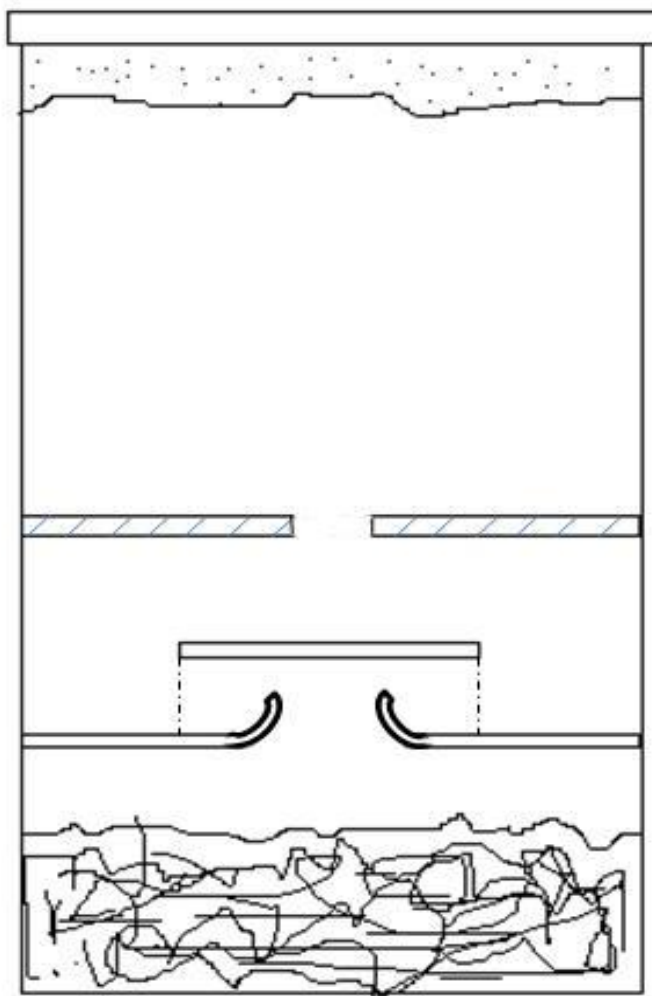


Рис. 3.1. Стаканчик реактора з діафрагмою.

Тривалість процесу при одержанні полікристалічних шарів товщиною $\delta=2-10$ мм і діаметром 60 мм знаходиться в межах 10–50 год.

Для запобігання захоплення твердих частинок випаровуваного матеріалу використана відповідна конструкція випарника: під діафрагму ставиться екран, а вище ще одна діафрагма [17]. При цьому збільшиться час проходження випаровуваного матеріалу від зони джерела до підложки, і тверді частинки ZnSe встигають продисоціювати [17].

Площа випаровування лишається незмінною. Над ZnSe встановлюється надлишковий тиск, заважаючий транспорту твердих частинок.

Швидкість потоку випаровуваного матеріалу визначається рівноважним тиском дисоціації ZnSe.

В такій конструкції випарника одержується полікристалічні шари з параметрами: густина пор в полікристалічних зразках сягає $(1-5) \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$; коефіцієнт поглинання шарів при довжині хвилі $\lambda=10,6$ мкм приблизно $(4-7) \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Велике значення коефіцієнта поглинання зумовлено значною пористістю зразків в результаті попадання непродисоційованих частинок матеріалу на поверхню росту полікристалу.

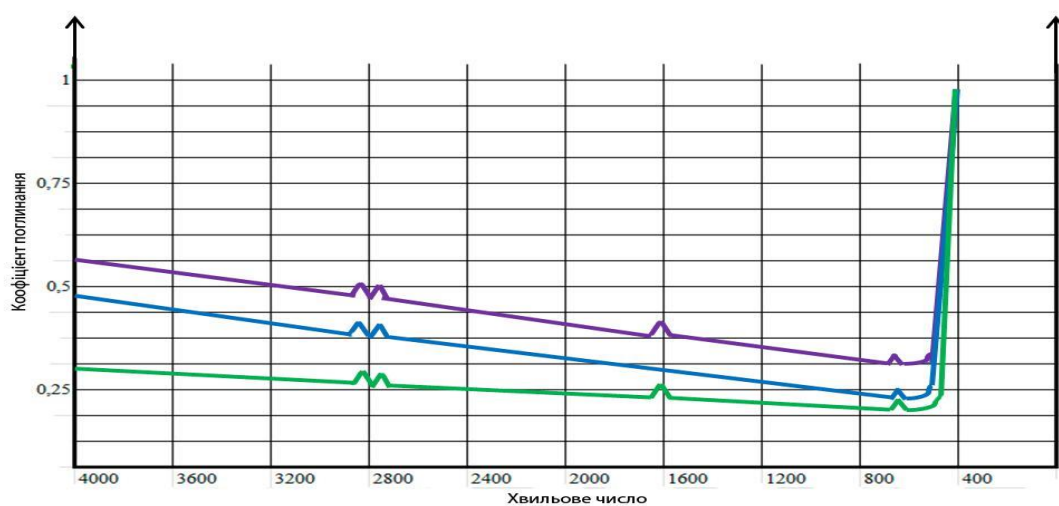


Рис. 3.2. Залежність коефіцієнта ослаблення від хвильового числа (поглинання+розсіювання).

До полікристалічних шарів ставляться такі вимоги: коефіцієнт поглинання 10^{-2} на 1 см товщини в інтервалі $\lambda=2\pm 20$ мкм. І щоб не було в спектрі піків пов'язаних з наявністю домішок.

Для того щоб одержати менший коефіцієнт поглинання треба скористатися калориметричними методами.

В якості сировини використовували ZnSe, що синтезувався із окремих елементів в кварцових вакуумованих до 10–4 мм рт. ст. ампулах по спеціальній методиці. Для синтезу ZnSe використовували попередньо очищений цинк і селен. Синтез проводили в ампулах діаметром 20÷35 мм і довжиною 20÷30 см [18].

Дослідження процесів кристалізації із газової фази проводили в квазізамкнутому об'ємі у кварцовому реакторі, конструкція якого представляє собою модифіковану комірку Кнудсена. Характерною ознакою цього методу є достатньо низький тиск парів над джерелом ($\leq 10^{-2}$ мм.рт.ст.), при якому довжина вільного пробігу частинок в парі близька чи переважає геометричні розміри об'єму і масоперенос здійснюється в режимі молекулярного потоку.

Із всіх промислових технологій одержання ZnSe найбільш перспективною є технологія одержання оптичного селеніду цинку фізичною конденсацією парів у вакуумі, що полягає у вакуумному випаровуванні ZnSe; фільтрацію його парів через вуглеграфітну чи кварцову тканину на склографітову підкладку розігріту до 600–900 °C [16].

Одержання здійснюють вакуумною сублімацією на підкладку, причому осадження ведуть із суміші ZnSe і автолегуючої домішки з концентрацією від 0,2 –1 ваг.% при температурі не менше 800 °C. Селенід цинку розміщували на дні кварцового стаканчика для сублімації. Пари ZnSe осаджували на більш холодну підкладку.

Для підвищення чистоти полікристалічних шарів ZnSe при вирощуванні із газової фази сублімований матеріал необхідно осаджувати з швидкістю 0,005–0,15 моль см⁻²год⁻¹, що відповідає таким температурним умовам [17]:

$$T_{\text{зони джерела}} = 950\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}; T_{\text{кристалізації}} = 600\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Отримані таким способом кристали вільні від домішок і мають густину близьку до теоретичної.

Але тут проходить чистка від летючих домішок і абсорбованих газів, але не від надлишкових компонентів Zn і Se.

Для одержання стехіометричного ZnSe в боковій стінці випарника робиться отвір діаметром 0,1–1 мм, в залежності від якості сировини, тому швидкість кристалізації тут залежить тільки від рівноважного тиску ZnSe.



Рис. 3.3. Швидкість випаровування о – у випадку з отвором, Δ – у випадку без отвору.

Як бачимо із графіка (рис 3.3), швидкість випаровування не залежить від якості сировини. Домішки при такому випаровуванні не перевищують 5 %. (раніше могли перевищувати до декількох порядків). Але і такий випарник не дозволяв очистити від ZnO та інших високотемпературних домішок, які мають низьке значення тиску парів. Для очистки від ZnO використовувався екран, а для очистки від нелетких домішок запропонована така конструкція випарника (рис. 3.4.) [18].

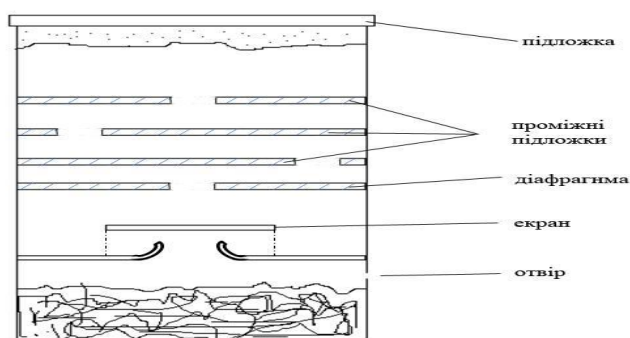


Рис. 3.4. Конструкція випарника (метод послідовної ресублімації).

В такій конструкції пари летючих домішок видаляються через отвір в боковій стінці випарника, тверді частинки високотемпературних домішок осідають на поверхні діафрагми і екрану, а їх пари на проміжних підложках. Максимальна чистота полікристалічних шарів ZnSe досягається при осадженні на проміжних підложках 15% матеріалу [19].

Таблиця 3.1. Залежність коефіцієнта поглинання від кількості домішок

Конц. ZnO в полікрис ZnSe	0,25	0,16	0,1	0,04	0,002	0,008
Коефіцієнт погл. см ⁻¹ (при $\lambda=10,6$ мкм)	$7 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Як бачимо з таблиці 3.1 коефіцієнт поглинання суттєво залежить від кількості домішок, тому контролювати їх вміст дуже важливо.

Умови росту ізотропних полікристалів ZnSe

З ростом температури зони періоджерела, при різних перенасиченнях ($\Delta T = 25, 50, 75$ оС) проходить зменшення середнього розміру зерен, що пов'язано із збільшенням потоку ZnSe.

Збільшення перенасичення (ΔT) при температурі зони джерела також приводить до зменшення розмірів зерен, що пов'язано із зменшенням температури кристалізації[27]. Діапазон зміни розмірів зерен при даних умовах 30–200 мкм.

Щоб отримати зерна з розмірами меншими 10 мкм проводилось вирощування ZnSe при наявності домішок Au. На скло–графітову підложку спочатку напилюють шар золота товщиною 500 Å, а потім осаджують із випарника ZnSe. (полікристал). Процес вирощування зразків проводили при температурах зони кристалізації 1010–1060 °С і $\Delta T=25$ °С. В результаті одержано полікристалічні шари ZnSe з розміром зерна 1–2 мкм. Зміна температури в указаних границях не створює великого впливу на розмір зерна.

Полікристалічні шари ZnSe, отримані при температурі зони джерела 800–1100 °С і зони кристалізації відповідно 750–1050 °С мали волокнисту структуру. Такі зразки складаються з сукупності паралельних зрослих ниткоподібних монокристалів, що обумовлено ростом по механізму пара–рідина–кристал (ПРК). Можливою причиною росту по вказаному механізму є авто–розчинність ZnSe в Zn, або неконтрольованих домішок. Хоча волокнисті кристали знайшли достатньо широке застосування, в більшості випадків виникають труднощі з необхідністю строгої орієнтації кристала. Тому актуальним є завдання отримання ізотропних шарів ZnSe.

Вирішення цієї проблеми реалізується шляхом зменшення температури кристалізації, що приводить до пониження розчинності ZnSe, або шляхом збільшення потоку ZnSe, який подається в зону осадження.

Розроблений спосіб керування текстурою полікристалічних шарів ZnSe. Згідно даного способу, для осадження ізотропних полікристалічних зразків ZnSe, кристалізацію необхідно проводити при ΔT визначеній за формулою[26]:

$$\Delta T \geq 1,12 \cdot 10^8 \cdot T_{\text{кр}}^2 - 3,59 \cdot 10^5 \cdot T_{\text{кр}}^{-1} + 507,39 - 0,32 \cdot T_{\text{кр}} + 2,27 \cdot 10^{-4} \cdot T_{\text{кр}}^2.$$

Таблиця 3.2. Залежність текстури полікристалу від ΔT

№	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Текстура полікристалу
1	800	100	Волокниста (стовпцеві нитки)
2		105	
3		120	
4		123	Ізотропна (Зерна)
5		127	
6		135	
7	850	100	Волокниста (стовпцеві нитки)
8		105	
9		130	
10		132	Ізотропна (Зерна)
11		136	

12		150	
13	900	100	Волокниста (стовпцеві нитки)
14		105	
15		135	
16		142	
17		146	Ізотропна (Зерна)
18		160	
19	950	100	Волокниста (стовпцеві нитки)
20		105	
21		150	
22		155	Ізотропна (Зерна)
23		159	
24		170	

Встановлені таким чином граничні значення ΔT для наступних температур кристалізації:

$$T_k = 800 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta T = 123$$

$$T_k = 850 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta T = 132$$

$$T_k = 900 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta T = 145$$

$$T_k = 950 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \Delta T = 155$$

Встановлено, що з збільшенням ΔT збільшується кількість ZnSe, осадженого на стінках випарника.

Слід зазначити, що ізотропні полікристали можна вирощувати і при температурі кристалізації більшій 950 °C. Однак, вже при цій температурі, зона джерела повинна бути при температурі 1105 °C [31]. Подальші збільшення температури зони джерела збільшують імовірність забруднення ZnSe домішками кварцового обладнання.

Вирощені таким методом полікристали мають наступні параметри:

- 1) Густина пор $7\text{--}10\text{ см}^{-2}$;
- 2) Коефіцієнт поглинання шарів при довжині хвилі $\lambda=10,6\text{ мкм}$ приблизно 10^{-3} см^{-1} .

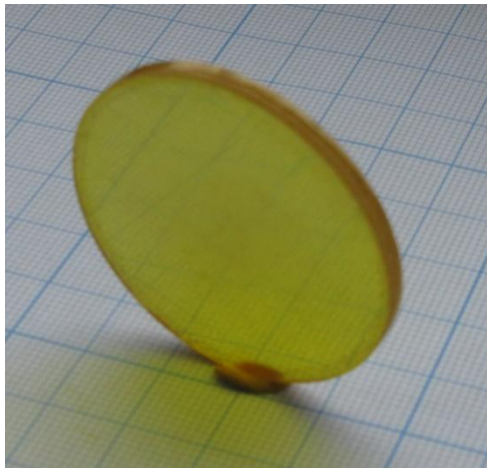


Рис. 3.5. Оптичний елемент із селеніду цинку.

Впливають на прозорість ZnSe: домішки Cu, Al, Fe і кисень. Їх кількість не повинна перевершувати 10–5ваг.%, а загальна кількість зольних домішок нижче 10–4ваг.%.

Якщо колір шайби з відтінком зеленого то в ZnSe є залишок Zn. Якщо колір шайби має червоно–цегляний відтінок то в ZnSe є надлишок Se. Отже для контролю можна використати вимірювання оптичних спектрів.

3.2. Підготовка зразків до вимірювань.

Оптичні параметри шарів ZnSe, осаджених в вакуумі, визначаються не тільки чистотою матеріалу але і його текстурою тому для полірування використовувалась наступна методика [38]:

1. Механічна шліфовка і поліровка зразків
2. Обезжирювання поверхні в киплячому CCl_4 і послідовному промиванні в дистильованій воді і спирті;
3. Травлення в розведеній азотній кислоті ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:2$) при кімнатній температурі протягом 30 хв;

4. Хімічна поліровка в травнику на основі HCl ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 10:1$) при температурі 70 протягом 10 хв;
5. Травлення в насиченому розчині NaOH при 80 °С;
6. Травлення в концентрованому HNO_3 при кімнатній температурі протягом 30 хв.

Операції 1–5 проводимо з метою поліровки поверхні, після чого для виявлення текстури зразків використовуємо операцію 6 [38].

3.3. Вимірювання оптичних властивостей досліджуваних зразків.

Вимірювання спектрів поглинання проводилось на стандартній заводській установці, блок–схема якої представлена на (рис.3.6.) [28]. З джерела світла 1, яким служить лампа розжарення, через дзеркальний коліматор світло фокусується на вхідну щілину монохроматора МДР–206. Із вихідної щілини монохроматора промінь фокусується на кріостат зі зразком 3, який розміщений перед фотоприймачем 5. З допомогою АЦП перетворювача аналоговий сигнал з фотоприймача перетворюється в цифровий і вводиться в комп'ютер [29]. При цьому використовувалась для обробки сигналу спеціальна програма „Монохроматор”. Основні функціональні елементи спектральної установки показані на (рис.3.6).

- 1 – лампа розжарення із фокусуючим коліматором;
- 2 – монохроматор МДР–206;
- 3 – кріостат зі зразком;
- 4 – термогерулятор;
- 5 – фотоприймач на основі кремнію або PbS ;
- 6 – комп'ютер.

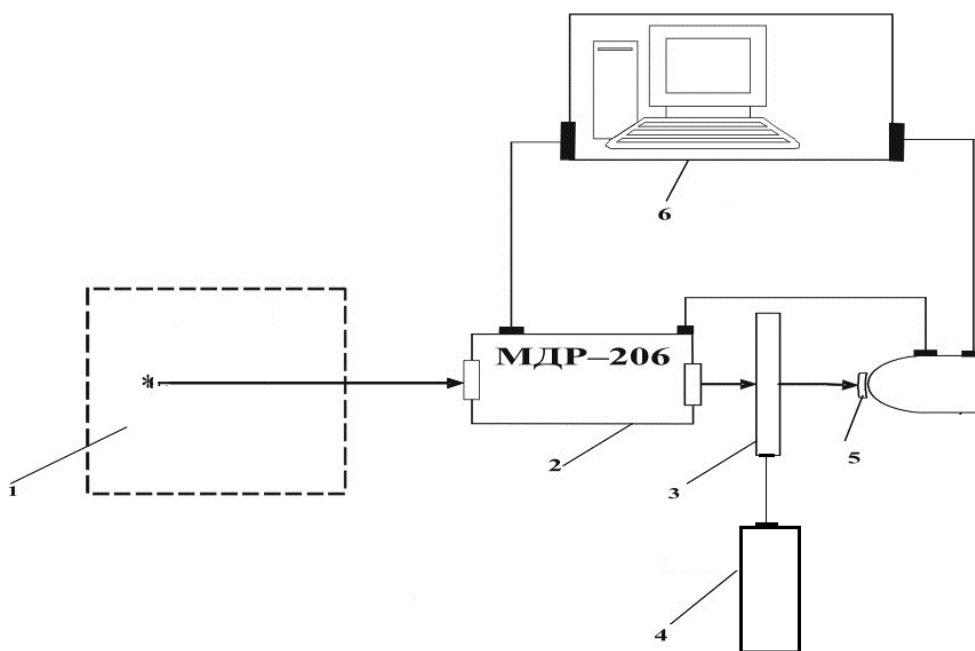


Рис. 3.6. Схема установки для дослідження спектрів оптичного поглинання.

При визначенні коефіцієнта поглинання в спектральному діапазоні 300–1000 нм використовувався фотоприймач на основі кремнію, а в діапазоні 1000–2000 нм – на основі PbS із застосуванням стандартної схеми синхродетектування. Вимірювальна система передбачала поміщення зразка в спеціальний кріостат при низькотемпературних дослідженнях [30].

Коефіцієнт поглинання можна визначати на основі закону Ламберта–Бугера. З врахуванням відбивання світла від внутрішніх поверхонь зразка і від поверхні зразка на яку падає світло, він набуває вигляду: [32]

$$I = I_0 \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}.$$

Якщо d велике, то можна знехтувати другим членом в знаменнику і одержати:

$$I \approx I_0 (1-R)^2 e^{-\alpha d},$$

де I – інтенсивність світла, що пройшло через зразок; I_0 – інтенсивність світла, що падає на поверхню зразка; R – коефіцієнт відбивання при нормальному падінні світла; α – коефіцієнт поглинання світла; d – товщина зразка [33].

Вимірюючи експериментально поглинання, відбивання і товщину зразка, коефіцієнт поглинання визначається за формулою:

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T},$$

де $T=I/I_0$ – пропускання зразка.

Якщо враховувати відбивання світла лише від однієї першої поверхні, то формула набуває вигляду:

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)I_0}{I}.$$

Для того, щоб виключити втрати світла за рахунок відбивання, був використаний метод, заснований на вимірюванні поглинання двох зразків з різною товщиною і однаковою відбивною здатністю без врахування багаторазових відбиттів. Тоді коефіцієнт поглинання для двох зразків з товщиною d_1 і d_2 ($d_1 < d_2$) визначається виразом [34]:

$$\alpha \approx \frac{1}{\Delta d} \ln \frac{I_1}{I_2}, \Delta d = d_2 - d_1.$$

При використанні цього методу похибка у вимірюванні залежить, в основному, від вибору товщин d_1 та d_2 . При співвідношенні товщин 1/10 похибка складає 20%, а при співвідношенні 1/3 – до 10%.

3.4. Оптичні властивості полікристалів ZnSe.

Важливу інформацію про дефектний стан напівпровідника можна отримати досліджуючи спектральну залежність коефіцієнта поглинання в області біля краю фундаментального поглинання.

Експериментальні результати вимірювання спектрального розподілу коефіцієнта поглинання світла в області 1,0–3,5 еВ у монокристалах ZnSe вирощених методом розплаву представлено на (рис. 3.7). [24].

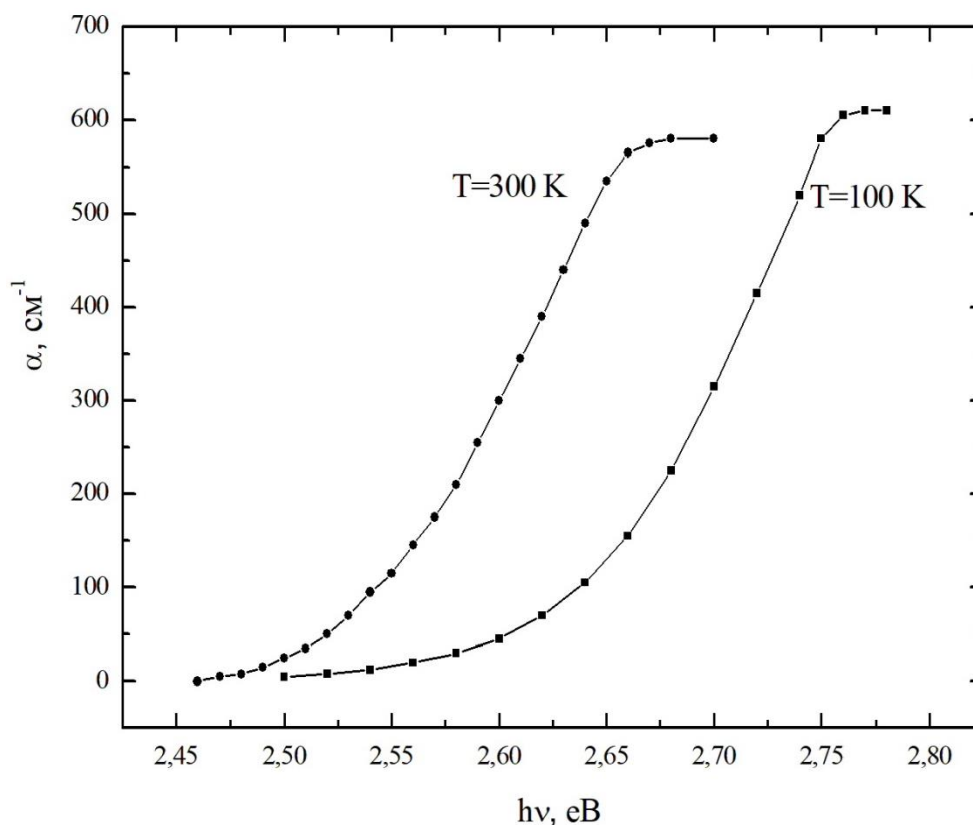


Рис. 3.7. Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла в області КП у монокристалах ZnSe:1 – 1 – $T=100$ К, 2 – $T=300$ К.

Ширина забороненої зони, оцінена за енергією кванта світла на краю смуги власного поглинання для $K=500\text{см}^{-1}$ становить 2,8 еВ та 2,66 еВ при $T=100$ та 300К відповідно. Із зменшенням температури відбувається зсув краю поглинання в область більших енергій, очевидно внаслідок зростання ширини забороненої зони.

В області вікна пропускання значення K не перевищує $0,2 - 0,3\text{см}^{-1}$ і зумовлене, очевидно, розсіюванням і поглинанням світла різними дефектними комплексами та іншими структурними пошкодженнями кристалічної ґратки. Для енергії квантів світла $h\nu > 2,4\text{еВ}$ спостерігається різке збільшення K , очевидно, зумовлене власними електронними фотопереходами на краю смуги фундаментального поглинання. Форма кривої має експоненційний характер, і описується правилом Урбаха, що свідчить про участь хвостів густини станів,

зумовлених дефектністю сплавів, у формуванні краю фундаментального поглинання: [35]

$$K(h\nu) \sim \exp\left(-\frac{E_g - h\nu}{\Delta_0}\right),$$

де E_g – константа, пропорційна ширині забороненої зони при 0 К; Δ_0 – характеристична енергія, яка визначає ступінь розмиття і нахил КП, є мірою порушення далекого порядку кристалічної решітки напівпровідника.

Визначена характеристична енергія, яка відповідає за ступінь розмиття краю смуги власного поглинання становила 0,02 та 0,04 еВ при $T=100$ та 300К.

Будь-яке порушення періодичного розміщення атомів у вузлах кристалічної ґратки призводить до збурення періодичного потенціалу кристалу. В реальних кристалах збурення в періодичному розміщенні атомів можуть виникати внаслідок двох основних причин: [36]

- за рахунок теплового руху атомів – динамічний безпорядок,
- за рахунок зміщення атомів в електричних та деформаційних полях різних структурних дефектів – статичний безпорядок

Мірою безпорядку є середньоквадратичне відхилення зміщення атомів ґратки від їх рівноважного стану: $\overline{\Delta_D^2}$ та $\overline{\Delta_C^2}$ при динамічному та статичному безпорядку відповідно. Безпорядок у кристалі є причиною формування випадкового потенціального рельєфу країв дозволених зон та виникнення хвостів густини станів у забороненій зоні. Поглинання світла, яке відбувається з участю хвостів густини станів, є причиною розмиття краю власного поглинання. В якісних кристалах, коли можна знехтувати статичним безпорядком $\Delta_0 \sim T$.

Зміна Δ_0 від 0,02 до 0,04 еВ при $T=100$ та 300 К відповідно свідчить про домінуючу роль динамічного безпорядку, зумовленого тепловими коливаннями атомів кристалічної ґратки.

Температурна залежність E_g при $T>77$ К є близькою до лінійної і добре описується емпіричною формулою: [35] $E_g \approx E_{g77} - \beta(T - 77\text{К})$.

Розрахований термічний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони β для монокристалів ZnSe становить $7 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, що добре узгоджується з результатами інших дослідників [24].

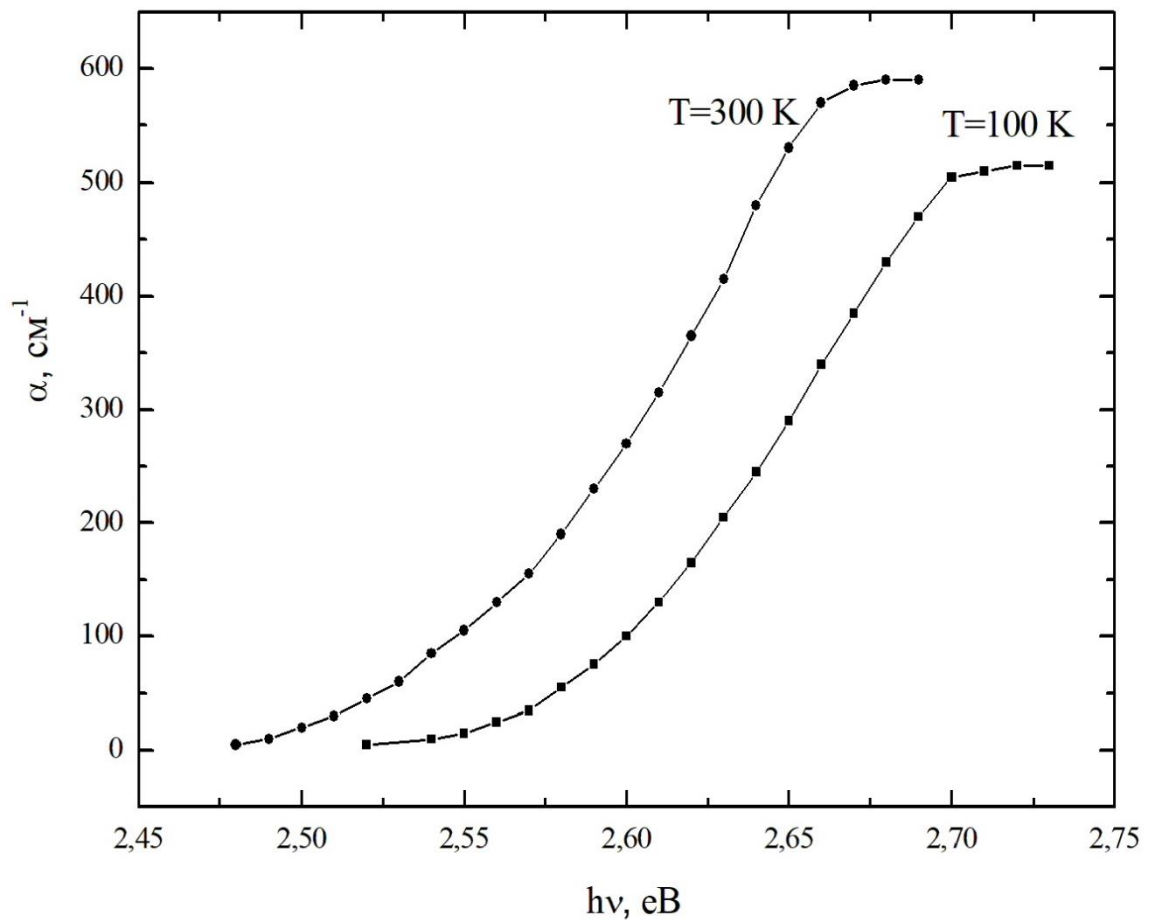


Рис. 3.8. Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла в області КП у полікристалах ZnSe.

На (рис 3.8) представлено енергетичну залежність коефіцієнта поглинання полікристалічних зразків ZnSe.

Вимірювання енергетичної залежності в області краю смуги власного поглинання при різних температурах показало, що в області 100–300 К зі зменшенням температури відбувається зсув краю поглинання без зміни нахилу ($\Delta\alpha=\text{const}$) в область більших енергій, очевидно внаслідок зростання ширини забороненої зони.

Не змінність $\Delta\alpha$ свідчить, що в температурному інтервалі 100–300 K домінуючу роль у формуванні хвостів густини станів у полікристалах ZnSe відіграє статистичний безпорядок, зумовлений структурними дефектами.

Суттєвий вклад в розсіяння світла крім точкових дефектів, двійників, дислокацій вносить розсіяння на границях зерен. Міжзернова границя це прошарок з порушеною структурою, який включає в себе міжзернові дислокації і домішки. Наявність домішок пов'язана з тим, що по мірі росту кристалічних зерен відбувається їх самоочистка з відторгненням домішкових станів в міжкристалічний простір. Тому показник заломлення границь зерен відрізняється від показника заломлення в зернах ~ 2.403 на величину Δn . Оптична неоднорідність $E = \frac{\Delta n}{n}$ є характеристикою чистоти полікристалічного матеріалу. Експериментально встановлено, що для селеніду цинку при довжині хвилі випромінювання 10 мкм $\Delta n = 10^{-3}$ тому $E \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Через мале значення E можна знехтувати розсіянням пов'язаним з розсіянням на границях зерен [25].

Тому основним механізмом послаблення потоку випромінювання для випадку, коли величина зерен значно переважає довжину хвилі випромінювання слід вважати відбивання від границь зерен. При розмірах зерен співрозмірних, або менших довжини хвилі світла слід врахувати дифракційний ефект. Послаблення потоку в такому випадку пов'язане з дефектами зерен.

Вважаючи, що для коефіцієнта поглинання $K \approx 500$ в області краю смуги власного поглинання енергія кванта близька до ширини забороненої зони. Виявилось, що при $T \approx 300$ K ϵ В а при $T \approx 100$ K ϵ В. Визначений температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони для полікристалічного ZnSe становить.

ВИСНОВКИ

У межах даної кваліфікаційної роботи досягнуто поставленої наукової мети щодо вивчення процесів росту напівпровідникових кристалів та оцінки їхніх оптичних параметрів. Основну увагу приділено встановленню кореляцій між умовами отримання полікристалічного селеніду цинку (методами сублімації та фізичної конденсації) та його подальшою оптичною поведінкою. Виявлені закономірності трансформації цих характеристик дозволяють зробити такі узагальнення:

1) Проведено детальний аналіз основних принципів росту кристалів та сучасних методів вирощування монокристалічних і полікристалічних напівпровідників. Показано, що вибір технології синтезу істотно впливає на структурну досконалість і, відповідно, на фізичні та оптичні властивості матеріалів класу II–VI.

2) Розглянуто теоретичні основи оптичних властивостей бінарних напівпровідників на прикладі ZnSe. Встановлено, що прямозонна структура селеніду цинку зумовлює різкий край фундаментального поглинання та високу ефективність оптичних переходів.

3) Проаналізовано відмінності в оптичній поведінці монокристалічних і полікристалічних напівпровідників. Показано, що наявність міжзеренних меж, дефектів ґратки та структурної неоднорідності у полікристалах призводить до зростання оптичних втрат, уширення краю поглинання та зміни люмінесцентних характеристик.

4) Описано технологію одержання полікристалічних зразків ZnSe методом сублімаційного синтезу. Встановлено, що контроль температурних режимів та умов конденсації є визначальним фактором формування структури матеріалу.

5) Проведено підготовку зразків до оптичних вимірювань та експериментально досліджено спектри поглинання і фотолюмінесценції полікристалічного ZnSe. Отримані спектральні залежності підтверджують характерні особливості прямозонного напівпровідника з підвищеною дефектністю.

6) На основі аналізу експериментальних даних встановлено зв'язок між умовами синтезу полікристалічного ZnSe та його оптичними властивостями. Показано, що оптимізація технологічних параметрів дозволяє покращити прозорість матеріалу та зменшити небажані оптичні втрати, що є перспективним для практичного використання ZnSe в інфрачервоній оптиці та оптоелектронних пристроях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2018.
2. Madelung O. *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, 2019.
3. Capper P. *Bulk Crystal Growth*. Wiley, 2020.
4. Ohring M. *Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 2018.
5. Singh J. *Semiconductor Optoelectronics*. Cambridge University Press, 2020.
6. Razeghi M. *Technology of Quantum Devices*. Springer, 2018.
7. Kasap S. *Optoelectronics and Photonics*. Pearson, 2020.
8. Balkanski M. *Semiconductor Physics*. Oxford University Press, 2018.
9. Kittel C. *Вступ до фізики твердого тіла*. Київ: Либідь, 2019.
10. Махній В.П. *Фізика напівпровідників*. Чернівці, 2019.
11. Федоренко О.В. *Оптичні матеріали для ІЧ-техніки*. Харків, 2020.
12. Гаврилюк В.М. *Фізика кристалів*. Львів, 2019.
13. Семчук О.П. *Методи структурного аналізу*. Київ, 2021.
14. Balkanski M., Wallis R. *Semiconductor Physics*. Oxford University Press, 2018.
15. Sze S.M., Ng K.K. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2021.
16. Даценко О.І., Вакуленко О.В. *Люмінесценція напівпровідників*. Київ: КНУ ім. Т. Шевченка, 2021.
17. Поплавко Ю.М., Ільченко В.І., Воронов С.А., Якименко Ю.І. *Фізичне матеріалознавство*. Київ: КПІ, 2020.
18. *Springer Handbook of Electronic Materials*. Springer, 2019.
19. Willardson R.K., Beer A.C. *Semiconductors and Semimetals. Vol. 10: II–VI Compounds*. Academic Press, 2019.
20. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 2019.
21. *SPIE Proceedings on ZnSe*. SPIE, 2024.
22. *European Optical Society Report*. EOS, 2022.
23. Wei N. et al. Optical transmission of polycrystalline CVD ZnSe // *Applied Physics A*. 2019.
24. Zhang G. et al. Preparation process of PVD–ZnSe // *Infrared and Laser Engineering*. 2022.

25. Yudin N. et al. Effects of processing technology of CVD–ZnSe // *Photonics*. 2022.
26. Kozlov V. Growth of ZnSe crystals // *Journal of Crystal Growth*. 2021.
27. Li Y. et al. Optical properties of ZnSe // *Optical Materials*. 2019.
28. Zhang X. Grain boundary effects in ZnSe // *Journal of Applied Physics*. 2020.
29. Timofeeva N.A. ZnSe ceramics for IR lasers // *Ceramics*. 2023.
30. Chen Y. Thin films of ZnSe // *Thin Solid Films*. 2021.
31. Hernandez M. Optical characterization of ZnSe // *Applied Optics*. 2019.
32. Sharma R. Advanced ZnSe materials // *Materials Today Physics*. 2023.
33. Fang Z. Structural analysis of II–VI compounds // *Materials Research Bulletin*. 2022.
34. Popovych R. Optical properties of II–VI semiconductors // *Ukrainian Journal of Physics*. 2020.
35. Ivashchenko M. Sensor applications of ZnSe // *Sensor Electronics and Microsystems*. 2019.
36. Vakulenko O. Luminescence of ZnSe // *Optics and Spectroscopy*. 2021.
37. Baranov V. Crystal growth of ZnSe // *Crystal Research and Technology*. 2018.
38. Кевшин А.Г. Оптичні властивості халькогенідних сполук // *Науковий вісник СНУ ім. Лесі Українки*. 2013.

Анотація

У магістерській роботі досліджено синтез та оптичні властивості полікристалічних шарів селеніду цинку (ZnSe) — бінарного напівпровідникового матеріалу класу II–VI з широкою забороненою зоною, високою оптичною прозорістю та стабільними фізичними властивостями. Показано актуальність ZnSe для сучасних оптоелектронних і напівпровідникових пристроїв. Розглянуто фізичні та технологічні аспекти отримання монокристалічних і полікристалічних матеріалів, зокрема методи фізичної конденсації та сублімаційного синтезу. Проаналізовано вплив умов синтезу на структуру полікристалічного ZnSe, дефектні стани та роль міжзеренних меж у формуванні оптичних характеристик. Узагальнено механізми оптичного поглинання та фотолюмінесценції, що визначають функціональні властивості матеріалу.

Ключові слова: селенід цинку, ZnSe, полікристалічні напівпровідники, оптичні властивості, фотолюмінесценція, напівпровідникові матеріали

Abstract

This master's thesis investigates the synthesis and optical properties of polycrystalline zinc selenide (ZnSe), a II–VI binary semiconductor with a wide band gap, high optical transparency, and stable physical properties. The relevance of ZnSe for modern optoelectronic and semiconductor devices is demonstrated. The physical and technological aspects of synthesizing single-crystalline and polycrystalline materials are considered, including physical vapor deposition and sublimation-based methods. The influence of synthesis conditions on the structure of polycrystalline ZnSe, defect states, and the role of grain boundaries in shaping optical characteristics is analyzed. The mechanisms of optical absorption and photoluminescence that determine the functional properties of the material are summarized.

Keywords: zinc selenide, ZnSe, polycrystalline semiconductors, optical properties, photoluminescence, semiconductor materials.