

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ФІЗИКИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ СИСТЕМ

«До захисту допущено»

В. о. завідувача кафедри

А. А. Халатов

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра

зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали

(код і назва)

на тему: **Характеристики гетероструктур на основі високодисперсного
ZnS одержаного методом самопоширюваного високотемпера-
турного синтезу**

Виконав: студент 4 курсу, групи ФФ-72

Поляцко Антоній Костянтинівич

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник доцент, к.ф.-м.н. Гільчук А. В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант 2, 3 пров. н.с, д.ф.-м.н. Бачеріков Ю. Ю.

(номер розділу)

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент пров. н.с, д.ф.-м.н. Ворона І. П.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Національний Технічний Університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
 Фізико-технічний інститут
 Кафедра фізики енергетичних систем

Рівень вищої освіти — перший (бакалаврський)
 Спеціальність 105 Прикладна фізика та наноматеріали

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

В. о. завідувача кафедри

_____ Халатов. А. А. _____

(підпис)

(ініціали, прізвище)

« » _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на бакалаврську роботу студенту

_____ Поляцку Антонію Костянтиновичу _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

1. Тема роботи: Характеристики гетероструктур на основі високодисперсного ZnS одержаного методом самопоширюваного високотемпературного синтезу, науковий керівник роботи _____ доцент, к.ф.-м.н. Гільчук А. В. _____, (прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання), затверджені наказом по університету від « 07 » червня 2022 р № 1414-с
2. Термін подання студентом роботи « 05 » червня 2022 р.
3. Об'єкт дослідження: Гетероструктури на осніві високодисперсного ZnS легованого різними домішками.
4. Предмет дослідження: Дослідження впливу легуючого матеріалу на електрооптичні характеристики високодисперсних матеріалів.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: Синтезувати ZnS легований різними домішками, дослідити морфологію та виміряти спектри фотолюмінесценції отриманих зразків, створити гетероструктуру та виміряти її вольт-амперну характеристику.
6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: презентація
7. Орієнтовний перелік публікацій: Розподіли за розмірами легованих порошків zns, одержаних методом високотемпературного самопоширюваного синтезу

8 Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
2	пров. н.с, д.ф.-м.н. Бачеріков Ю. Ю.		
3	пров. н.с, д.ф.-м.н. Бачеріков Ю. Ю.		

9 Дата видачі завдання « 1 » вересня 2020 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1.	Опрацювання літератури за темою	10.09.2020 - 31.10.2020	
2.	Написання літературного огляду	01.11.2020 - 20.12.2020	
3.	Синтез люмінофорів методом СВС	05.02.2021 - 20.03.2021	
4.	Написання другої частини дипломної роботи	21.03.2021 - 19.05.2021	
5.	Підготовка тез	20.04.2021 - 9.05.2021	
5.	Виступ на конференції	14.05.2021	
6.	Написання третьої частини дипломної роботи	01.05.2021 - 1.06.2021	
7.	Написання висновків	1.06.2021 - 8.06.2021	
8.	Подання роботи на рецензування	16.06.2021	
9.	Підготовка доповіді та презентації	03.06.2021 - 10.06.2021	
10.	Подання роботи до захисту	18.06.2021	

Студент

_____ (підпис)

А. К. Поляцко

_____ (ініціали, прізвище)

Науковий керівник роботи

_____ (підпис)

А. В. Гільчук

_____ (ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка дипломної роботи за обсягом становить 47 сторінки, містить 3 таблиці та 23 рисунки. Для дослідження було використано 23 бібліографічних найменувань.

Метою даної роботи було дослідження високодисперсних матеріалів та гетероструктур створених на їх основі. Дослідження даних матеріалів є дуже перспективним напрямком, тому що в них проявляються цікаві властивості вивчення яких зможе підвищити рівень технічних засобів. В якості досліджуваного матеріалу було взято сульфід цинку одержаного методом високотемпературного самопоширюваного синтезу. Даний матеріал має порівняно велику ширину забороненої зони, високу випромінювальну здатність та високу термічну та хімічну стійкість. Також він є необхідним матеріалом для виготовлення деяких фотоелектронних пристроїв.

В результаті даної роботи було одержано, методом самопоширюваного високотемпературного синтезу, порошки ZnS, ZnS:Mn та ZnS:Cu. Для отриманих зразків були виміряні спектри фотолюмінесценції. Методом одновісного пресування було одержано двошарову структуру. Для одержаної структури виміряна вольт-амперна характеристика, що має діодний характер при напругах -15 - +15 вольт

Ключові слова: *гетероструктура, високотемпературний синтез що само-поширюється, дисперсні матеріали, фотолюмінесценція, морфологія, ZnS.*

SUMMARY

The diploma work explanatory message includes 47 pages of the text, 3 table and 23 illustrations. At the problem modern state analysis, overall 23 references were used.

The purpose of this work is study of highly dispersive materials and heterostructures created on their basis. Study of these materials is very promising direction, as some their interesting properties can allow to increase the level of technical means. We took zinc sulfide created by the method of high-temperature self-propagating synthesis as the studied material, because it has comparatively large band gap, high emissivity, thermal and chemical resistance. Zinc sulfide is also used in production of different photoelectronic devices.

As the results of our work we have got powders ZnS, ZnS:Mn and ZnS:Cu. We have measured photoluminescence spectra for the obtained samples. We have also obtained two-layer structure by the method of uniaxial pressing, and measured volt-ampere characteristic, which has a diode character at voltages -15 - +15 volts, for the obtained structure.

Key words: *heterostructure, Self-propagating high-temperature synthesis, dispersed materials, photoluminescence, morphology, ZnS.*

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ.	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури	8
1.1. Гетероструктури та їх властивості	8
1.1.1. Розподіл електричного поля і потенціалу в ідеальному гетеропереході	11
1.1.2. Вимоги до матеріалів які утворюють гетероперехід. Правило Вегарда	16
1.2. Властивості і застосування напівпровідників групи $A^{III}B^{VI}$	18
1.3. Структура і властивості ZnS.	18
1.4. Особливості високодисперсних матеріалів	20
1.5. Висновки до першого розділу	21
РОЗДІЛ 2. Матеріали та методи	23
2.1. Метод СВС та його застосування	23
2.1.1. Метод СВС	23
2.1.2. Виготовлення ZnS методом СВС	25
2.2. Метод скануючої електронної мікроскопії	26
2.3. Визначення люмінесцентних характеристик.	28
2.4. Виготовлення структур на основі дисперсних матеріалів	29
2.4.1. Підготовка матеріалу (Травлення)	29
2.4.2. Методи пресування ультрадисперсних сполук	30
2.4.3. Отримання гетероструктур методом пресування	32
2.5. Вольт-Амперні характеристики геоструктур	32
2.6. Висновки до другого розділу	33
РОЗДІЛ 3. Результати досліджень	34
3.1. Дослідження морфології порошків ZnS	34
3.2. Спектри фотолюмінесценції	37
3.3. Принцип роботи гетероструктури на основі пресованих порошків	40
3.4. Результати ВАХ.	41

	4
3.5. Висновки до третього розділу	42
ВИСНОВКИ.	44
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	45

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

ВАХ — вольт амперна характеристика;

СВС — самопоширюваних високотемпературний синтез;

СЕМ — скануюча електронна мікроскопія;

Напівпровідники завжди були актуальним напрямком для досліджень. Вони мають дуже широкий спектр для застосувань в технічній галузі. Останнім часом дослідження високодисперсних напівпровідникових матеріалів дає нові перспективи для підвищення рівня технічних засобів.

ZnS відносять до широкозонних напівпровідників. Ширина його забороненої зони складає 3,54–3,91 eВ [13]) і він є напівпровідником n -типу групи $A^{II}B^{VI}$. Також цей матеріал має високу радіаційну, хімічну та термічну стійкість. Завдяки своїй високій випромінювальній здатності та великій ширині забороненої зони сульфід цинку є одним із основних матеріалів при виготовленні фотолюмінофорів. Тому сульфід цинку є перспективним матеріалом для використання в оптоелектронних пристроях, у тому числі, в пристроях нового покоління. Прикладами застосування сульфиду цинку є його використання при створенні світлодіодів, транзисторів, рідкокристалічних дисплеїв, датчиків для видимої та інфрачервоної оптики. Також ZnS використовується при створенні шарів для сонячних елементів [23].

Завдяки своїм люмінесцентним властивостям сульфід цинку, легованим різними домішками, може випромінювати у широкому діапазоні довжин хвиль. Зокрема, для отримання синьо-зеленого світіння ZnS легують домішкою міді, що приводить до появи в спектрах двох смуг випромінювання з довжинами хвилі 440 – 465 нм та 505 – 530 нм. Для одержання помаранчевого випромінювання — манганом, смуги його випромінювання знаходяться в області 590 – 600 нм [23].

В даній роботі запропоновано реалізувати двошарову гетероструктуру, яка складається зі спресованих частинок порошків різного розміру. Завдяки деяким властивостям високодисперсних матеріалів [1] дана структура має поводити себе як напівпровідниковий діод.

Метою роботи є дослідження морфології, оптичних та електричних властивостей високодисперсних порошків ZnS та гетероструктур на їх основі.

Були поставлені такі завдання:

1. Синтезувати порошки ZnS методом СВС
2. Дослідити морфологію одержаних порошоків
3. Виміряти та проаналізувати спектри фотолюмінесценції одержаних порошоків
4. Створити гетероструктури
5. Виміряти вольт-амперні характеристики гетероструктур

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Гетероструктури та їх властивості

Гетероструктура — шарова напівпровідникова структура яка складається з одного або декількох гетеропереходів. Вони лежать в основі конструкції транзисторів, багатьох технічних засобів, засобів світлотехніки та багатьох інших. В основі різних типів гетероструктур лежать гетеропеходи.

Гетероперехід – це контакт двох різних по складу напівпровідників при якому кристалічна решітка одного матеріала без порушення періодичності переходить в решітку іншого напівпровідника.

Розрізняють два типи гетеропереходів: анізотропні та ізотропні. Під анізотропними гетеропереходами мають на увазі гетероперехід утворений напівпровідниками різного типу провідності. Під ізотропними – гетероперехід утворений напівпровідниками однакового типу провідності.

Існує 3 моделі гетеропереходу: ідеальний гетероперехід, неідеальний гетероперехід та гетероперехід з проміжним шаром. В ідеальному гетеропереході, на відміну від неідеального, на межі поділу матеріалів відсутні локальні енергетичні стани для електронів. Гетероперехід з проміжним шаром формується через шар кінцевої товщини і локальні енергетичні стани можуть існувати як в самому проміжному шарі, так і на границях його розділу.

До приведення в контакт двох напівпровідників потенціальна енергія електронів в них різна через різну термодинамічну роботу виходу. При контакті цих двох напівпровідників, так як і в р-n-переході електрони почнуть переходити з напівпровідника з меншою роботою виходу в напівпровідник з більшою. Це буде відбуватись до тих пір пори дифузійний струм не буде скомпенсований дрейфовим током носіїв заряду. При цьому виникає контактна різниця потенціалів

$$\varphi_0 = (E_{F_2} - E_{F_1})/|e| \quad (1.1)$$

і утворюється область просторового заряду шириною d .

При такій побудові видно, що через відмінності електронної спорідненості в контактуючих напівпровідниках дно зони провідності першого напівпровідника виходить на площину контакту в точці, яка не співпадає в загальному випадку з точкою виходу на цю площину дна зони провідності другого напівпровідника - формується розрив зони провідності ΔE_c . Він дорівнює

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 \quad (1.2)$$

Аналогічно формується розрив валентної зони:

$$\Delta E_v = \chi_1 - \chi_2 - \Delta E_c \quad (1.3)$$

Варто зауважити що розриви зон можуть бути як додатні так і від'ємні. За цим можна виділити наступні різновиди гетеропереходів: Охоплючий перехід виникає, коли розрив зони провідності ΔE_c і розрив валентної зони ΔE_v позитивні. Такий випадок реалізується, наприклад, в гетеропереході $GaAs - AlGaAs$. У літературі даний тип гетеропереходу називають гетероперехід I типу, або стандартним. В разі ж, коли розрив один з розривів зон позитивний, а інший негативний. Даний перехід називають переходом II типу, або ступеневим. Також можливий варіант, коли заборонені зони взагалі не перекриваються по енергії. Даний гетероперехід називають гетероперехід III типу або розривний гетероперехід.

Експериментально виміряні параметри основних типів гетеропереходів зображені на 1.1

Для характеристики геропереходу також параметр, який називається розривом зони провідності, що показує процент розриву зони в зоні провідності

$$Q = \frac{\Delta E_c}{\Delta E_g} \quad (1.4)$$

Де

$$\Delta E_g = E_{g_2} - E_{g_1} \quad (1.5)$$

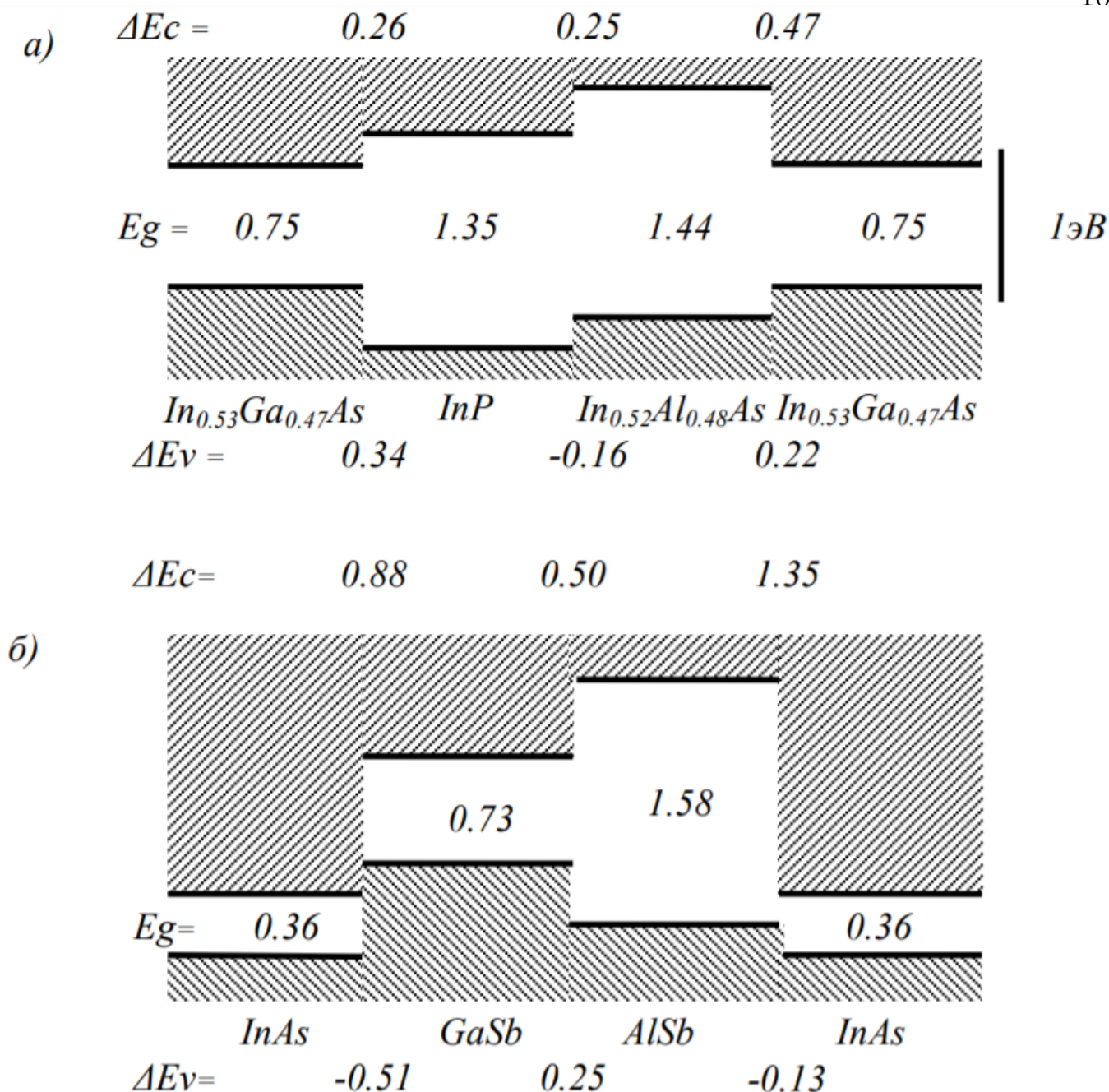


Рис. 1.1. Експериментально визначені розриви валентної зони і зони провідності двох найбільш близьких за параметрами решітки гетеропар

Для побудови генетичний діаграми даного гетеропереходу потрібно вирахувати контактну різницю потенціалів φ_0 . Для цього необхідно спочатку розрахувати положення рівня фермі для кожного матеріалу гетеропари. Температуру концентрації основних носіїв і густину станів в зонах N_c та N_v . Для напівпровідників n типу положення рівня фермі відносно зони провідності знаходиться з рівняння

$$F_1 = -kT \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (1.6)$$

Для p-типу

$$F_1 = -kT \ln \frac{N_v}{N_a} - \delta E_g \quad (1.7)$$

Де N_a , N_d - концентрації акцептори та донорів, які ми рахуємо повністю йонізованими. N_c та N_v можна обчислити за формулами

$$N_c = \frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \quad (1.8)$$

$$N_v = \frac{2(2\pi m_h kT)^{3/2}}{h^3} \quad (1.9)$$

Дальше можна розрахувати положення рівня Фермі і відповідно контактну різницю потенціалів [10—12; 22].

$$\varphi_0 = |F_1 - F_2| \quad (1.10)$$

1.1.1. Розподіл електричного поля і потенціалу в ідеальному гетеропереході

Розглянемо гетероперехід утворений двома напівпровідниковим матеріалами з різними типами провідності і коефіцієнтами діелектричної проникності.

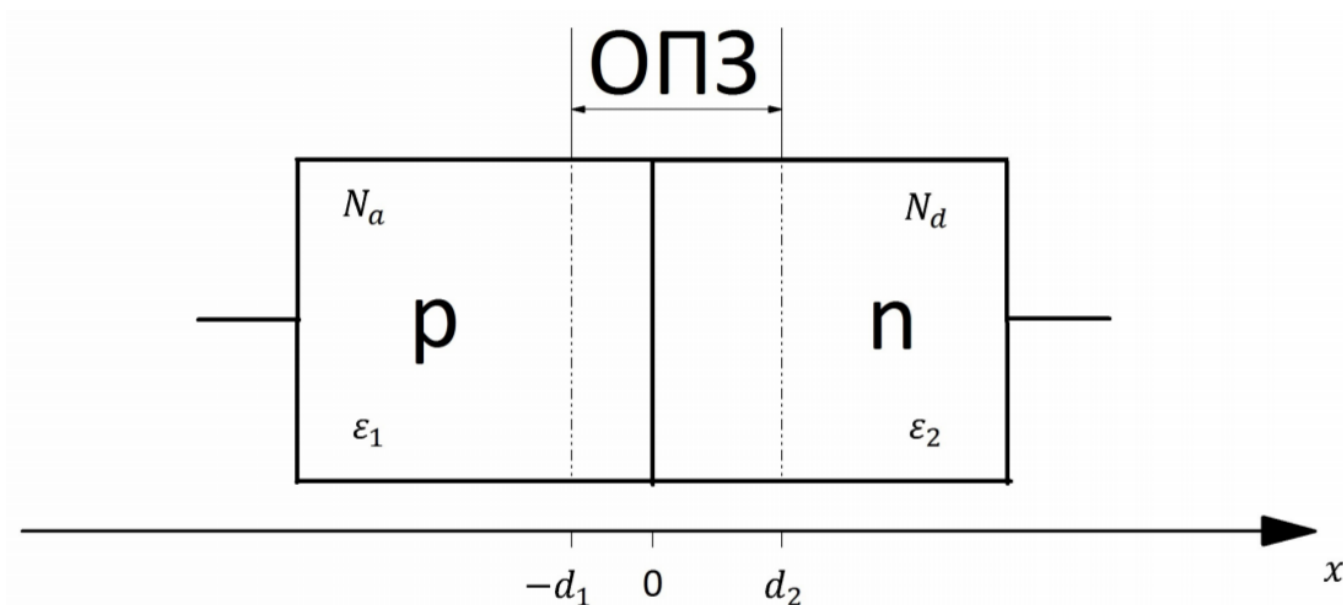


Рис. 1.2. p-n-перехід, утворений двома різнорідними напівпровідниками

я знаходження розподілу поля і потенціалу необхідно вирішити одне з рівнянь Максвелла

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \quad (1.11)$$

Де \vec{D} – вектор електричної індукції, ρ - вільна густина вільних зарядів в об'ємі напівпровідника. Для ізотропного провідника можна записати:

$$\vec{D} = \varepsilon\varepsilon_0 E \quad (1.12)$$

Тоді

$$\operatorname{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.13)$$

Оскільки

$$\vec{E} = -\operatorname{grad}\varphi \quad (1.14)$$

То можна записати

$$\Delta\varphi = \frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.15)$$

Я густина зарядів в об'ємі напівпровідника можна записати:

$$\rho = |e| \cdot (p - n + N_d - N_a) \quad (1.16)$$

де

p - концентрація дірок

n - концентрація електронів

N_d - концентрація донорної домішки

N_a - концентрація акцепторної домішки

скільки система з двох напівпровідників знаходиться в стані рівноваги можна записати:

$$p - n = 0 \quad (1.17)$$

$$\rho = |e| \cdot (N_d - N_a) = |e| \cdot N(\vec{r}) \quad (1.18)$$

$N(r)$ - загальний розподіл домішок у всьому об'ємі напівпровідника. З урахуванням рівнянь () рівняння () буде мати вид

$$\Delta\varphi = -\frac{|e|N(\vec{r})}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.19)$$

Запишемо одновимірну задачу

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{|e|N(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (1.20)$$

Вирішивши це рівняння, отримаємо розподіл потенціалу та електричного поля для двох напівпровідників. Для першого напівпровідника

$$E_1(x) = -\frac{|e| \cdot N_a}{\varepsilon_1\varepsilon_0} \cdot (x + d_1) \quad (1.21)$$

$$\varphi_1(x) = \frac{|e| \cdot N_a}{2\varepsilon_1\varepsilon_0} \cdot (x + d_1)^2 \quad (1.22)$$

Відповідно для другого:

$$E_2(x) = -\frac{|e| \cdot N_d}{\varepsilon_1\varepsilon_0} \cdot (d_2 - x) \quad (1.23)$$

$$\varphi_2(x) = \varphi_0 - \frac{|e| \cdot N_d}{2\varepsilon_1\varepsilon_0} \cdot (d_2 - x)^2 \quad (1.24)$$

Знаючи закони розподілу поля та потенціалу в обох областях построїмо графіки залежностей $\varphi(x)$ та $E(x)$:

Можна знайти значення області просторового заряду. Для цього скористаємось умовою рівноваги потенціалів на границі розділу двох напівпровідників:

$$\varphi_1(0) = \varphi_2(0) \quad (1.25)$$

Розписавши (1.25), отримаємо:

$$\varphi_0 = \frac{|e| \cdot N_d}{2\varepsilon_2\varepsilon_0} d_2^2 + \frac{|e| \cdot N_a}{2\varepsilon_1\varepsilon_0} d_1^2 \quad (1.26)$$

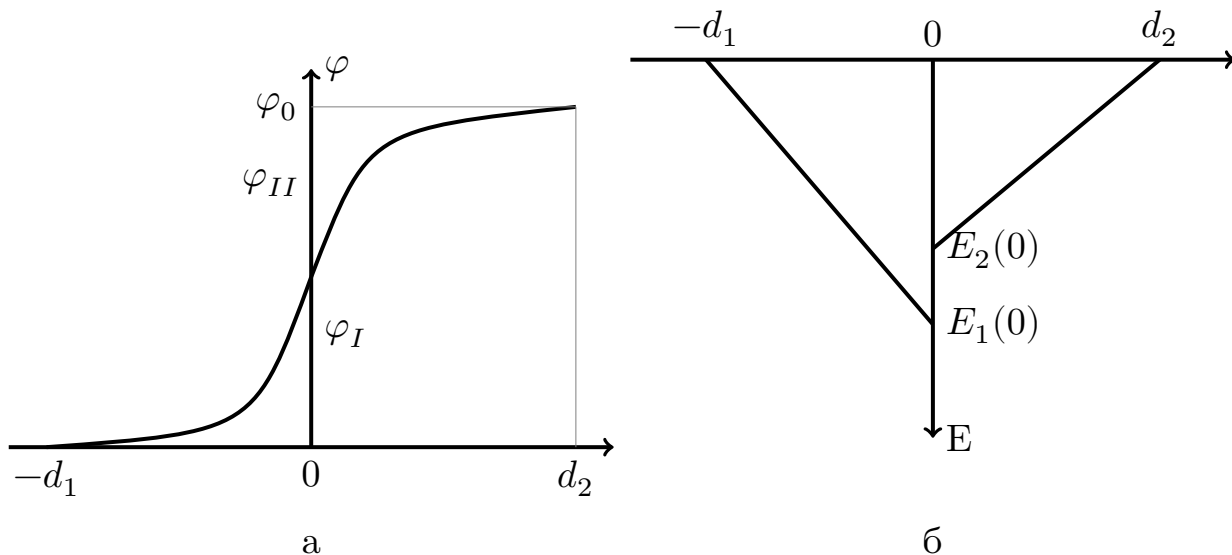


Рис. 1.3. а - розподіл потенціалу, б - розподіл електричного поля

Велечину контактної зони різниці потенціалів можна приставити в виді:

$$\varphi_0 = \varphi_I + \varphi_{II} \quad (1.27)$$

Використовуючи (1,26) та (1,27) можна знайти φ_I φ_{II} :

$$\begin{cases} \varphi_I = \frac{|e| \cdot N_a}{2\varepsilon_1\varepsilon_0} d_1^2 \\ \varphi_{II} = \frac{|e| \cdot N_d}{2\varepsilon_2\varepsilon_0} d_2^2 \end{cases} \quad (1.28)$$

Можна виразити товщину шару ОЗП в обох напівпровідниках:

$$\begin{cases} d_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_0}{|e| \cdot N_a} \varphi_I} \\ d_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_2\varepsilon_0}{|e| \cdot N_d} \varphi_{II}} \end{cases} \quad (1.29)$$

Необхідно знайти потенціали φ_I φ_{II} , з рівнянь електронейтральності:

$$|Q^+| = |Q^-| \quad (1.30)$$

Q^+ - загальний додатній заряд в об'ємі напівпровідника

Q^- - загальний від'ємний заряд в об'ємі напівпровідника

Запишемо (1,30) в інтегральному вигляді:

$$-\int_{-d_1}^0 N_a dx + \int_0^{d_2} N_a dx = 0 \quad (1.31)$$

Проінтегрувавши можна отримати:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{N_d}{N_a} \quad (1.32)$$

Відношення області ОЗП також можна виразити з (1,29):

$$\frac{d_1}{d_2} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 N_d \varphi_I}{\varepsilon_2 N_a \varphi_{II}}} \quad (1.33)$$

Прирівнявши (1,32) та (1,33) і використовуючи (1,27) отримо систему рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\varphi_I}{\varphi_{II}} = \frac{\varepsilon_2 N_d}{\varepsilon_1 N_a} \\ \varphi_0 = \varphi_I + \varphi_{II} \end{cases} \quad (1.34)$$

З цієї системи легко знайти φ_I та φ_{II} :

$$\begin{cases} \varphi_I = \varphi_0 \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_1 N_a}{\varepsilon_2 N_d}} \\ \varphi_{II} = \varphi_0 \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_2 N_d}{\varepsilon_1 N_a}} \end{cases} \quad (1.35)$$

Тепер можна знайти величину ОЗП, підставивши (1,35) в (1,29) та додавши 2 рівняння:

$$d = d_1 + d_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon_2}{|e|(\varepsilon_1 N_a + \varepsilon_2 N_d)} \cdot \frac{N_d^2 + N_a^2}{N_d N_a} \varphi_0} \quad (1.36)$$

Якщо приложити зовнішню напругу (V) то формула (1,36) матиме вид:

$$d = d_1 + d_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon_2}{|e|(\varepsilon_1 N_a + \varepsilon_2 N_d)} \cdot \frac{N_d^2 + N_a^2}{N_d N_a} (\varphi_0 - V)} \quad (1.37)$$

З формули (1,37) видно що при подачі негативного потенціалу товщина шару ОЗП зростає. Тоді з'являється можливість змінювати величину цієї зони за допомогою легування.

Як видно з рисунку (1.3) в загальному випадку електричне поле має розрив. Можна знайти умову за якої цього розриву не буде. Прирівнявши функції (1,23) та (1,21) в точці $x = 0$ і використовуючи рівняння (1.29) та (1.35), можна отримати умову:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad (1.38)$$

Отже, поле не буде мати розриву при рівності коефіцієнтів діелектричної проникності. Також умова (1,38) реалізується коли в якості напівпровідників n та p -типу використовується один і той же напівпровідник, тобто формується гомоперехід.

Також варто зазначити що матеріали гетеропари можуть мати мінімум в різних точках зони Брюлленга [10—12; 22].

1.1.2. Вимоги до матеріалів які утворюють гетероперехід. Правило Вегарда

Для того щоб в кристалічній решітці двох матеріалів, що становлять гетероперехід, не було дефектів, необхідно як мінімум, щоб два матеріали мали одну і ту ж кристалічну структуру, і близькі періоди ґрат. У цьому випадку структура виходить без напружень. Ясно, що не всі матеріали можуть бути використані для створення гетеропереходу. На рис.1.4 представлені найбільш часто використовувані матеріали для створення гетеропереходів. Керуючись наведеним малюнком, можна створювати гетеропереходи «на замовлення» з бажаною величиною розриву зон або квантову яму із заданою формою потенціалу. При визначенні властивостей потрійних і четверні з'єднань можна користуватися узагальненим правилом Вегарда. В цьому випадку потрійний склад $A_x B_{1-x} C$ можна описати поєднання двох, а четверний $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ як поєднання трьох або чотирьох подвійних сполук. При цьому значення фізи-

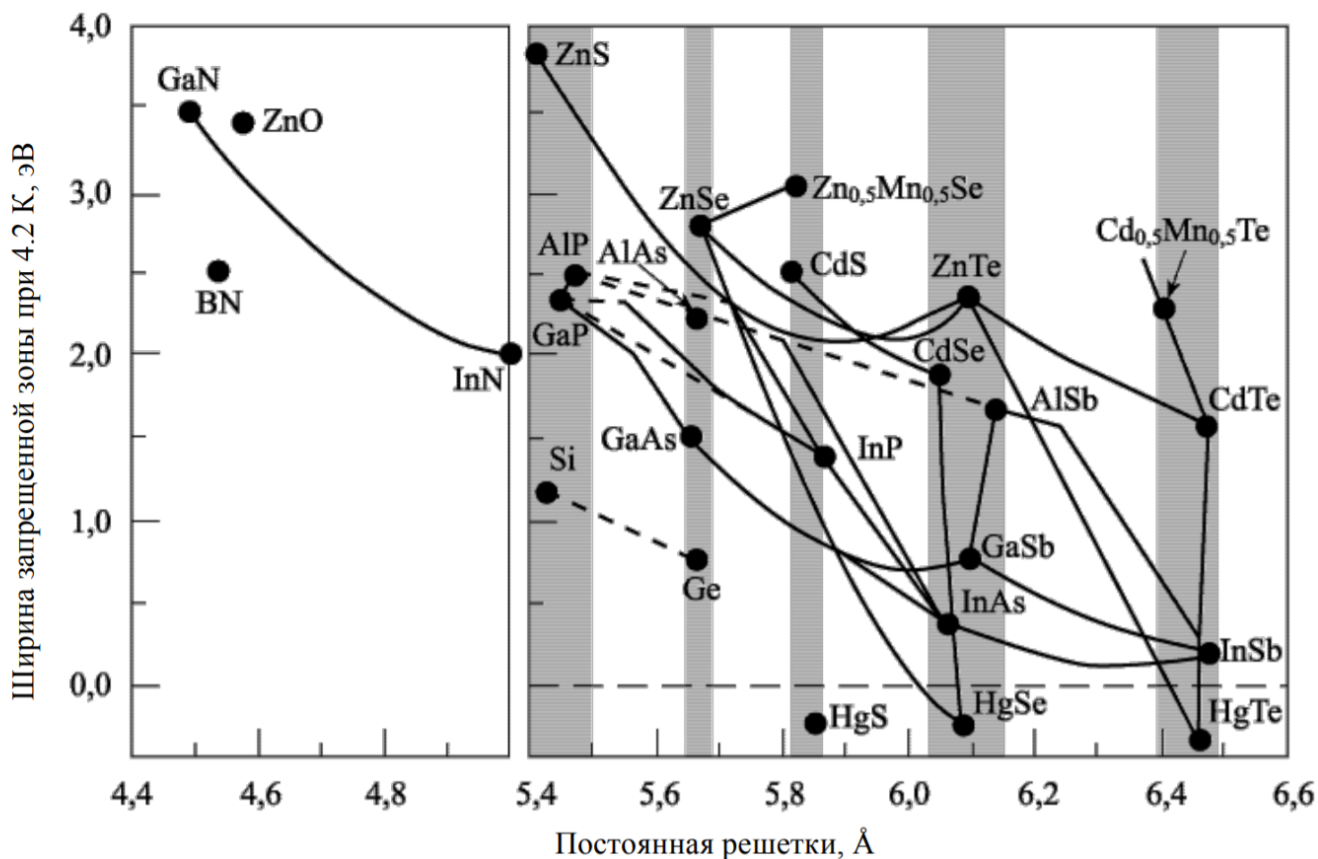


Рис. 1.4. Графік залежності ширини забороненої зони при низькій температурі від постійної решітки для ряду напівпровідників зі структурою алмазу і цинкової обманки. Затінені області об'єднують групи напівпровідників з близькими постійними решіток. Напівпровідники, з'єднані суцільними лініями, утворюють між собою стабільні тверді розчини. Негативне значення, наведене для енергії забороненої зони $HgSe$, є спірним. Штрихові лінії вказують на непрямі заборонені зони

чних параметрів (θ_{ABC} чи θ_{ABCD}) складної сполуки являють собою середні значення параметрів подвійних сполук, взятих з вагою, пропорційним до їхньої частки. θ - параметр решітки

$$\theta_{ABC} = (1 - x)\theta_{AC} + x\theta_{BC} \quad (1.39)$$

$$\theta_{ABCD} = xy\theta_{AC} + x(1 - y)\theta_{AD} + (1 - x)y\theta_{BC} + (1 - x)(1 - y)\theta_{BD} \quad (1.40)$$

Для узгодження емпіричних залежностей с експериментальними даними в праву частину цих співвідношень вводять члени, квадратичні по x и y .

З правила Вегарда слід, що можна підібрати такий склад потрібного з'єднання, при якому будуть збігатися параметри решіток, але зонні параметри будуть різні. Таким чином, можна отримувати гетеропереходи з заданими зонними параметрами. Так на підкладці $GaAs$ може бути вирощений без

значних напружень $AlAs$ а також $Al_xGa_{1-x}As$ практично буди якого складу. Як видно з графіка у твердого розчину $Al_xGa_{1-x}As$ період решітки змінюється менш ніж на 0.15% при зміні x 0 до 1 [10—12; 22].

1.2. Властивості і застосування напівпровідників групи $A^{II}B^{VI}$

Згідно з періодичним законом існує 11 хімічних елементів які проявляють напівпровідникові властивості. Їх називають простими напівпровідниками, до них належать такі елементи як — В, С, Ge, Si, Sn, Р, As, Sb, S, Se, Те, І [20].

Загалом елементарних напівпровідників не так багато і їх властивості не такі різноманітні, тому використовують сполуки які мають також властивості. Число таких сплавів надзвичайно великий тому це може забезпечити більшість потреб сучасної техніки.

Зазвичай напівпровідники характеризуються по структурі, по розміщенню в періодичній системі хімічних елементів ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A_2^{III}B_3^{VI}$, $A^{II}B^{IV}$ та інші) та по назві аніону (оксиди, сульфіді і тд.).

Розглянемо напівпровідники групи $A^{II}B^{VI}$. До цієї групи належать сполуки в яких на першому місті стоїть елемент з 2 групи а на другій елемент 6 групи. Сюди відносяться: HgTe , HgSe , HgS , CdTe , CdSe , CdS , ZnTe , ZnSe , ZnS . Ці речовини найчастіше використовують при виготовлені джерел і приймачів світла, індикаторів і модуляторів випромінювання.

1.3. Структура і властивості ZnS

Сульфід цинку (ZnS) — напівпровідник n-типу який відноситься до групи $A^{II}B^{VI}$. У сульфіді цинку носіями заряду є від'ємно заряджені електрони і ширина його забороненої зони становить 3,54-3,8 еВ. Даний напівпровідник має 2 структури, перша — це кубічний β — ZnS (сфалерит), друга - гексагональний γ — ZnS (вюрцит) [13—15; 18].

Структура сфалерита кристалізується в кубічній сингонії з параметром гранецентрованої елементарної комірки $a = 5,345 \text{ \AA}$. Якщо структуру на основі уявлень про щільне пакування атомів, то кубічна модифікація може бути представлена трьох-шаровою послідовністю аніонів сірки [19]

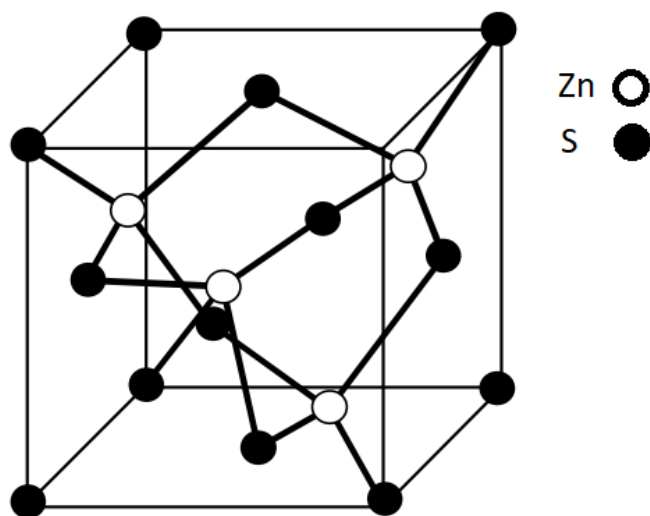


Рис. 1.5. Елементарна комірка вюрциту [18; 19]

Структура вюрциту кристалізується у гексагональній модифікації з параметрами елементарної комірки $a = 3,822 \text{ \AA}$, $c = 6,26 \text{ \AA}$. Опис цієї структури на основі уявлень про щільне пакування атомів, його гексагональна модифікація може бути представлена двошаровою [14] — [19].

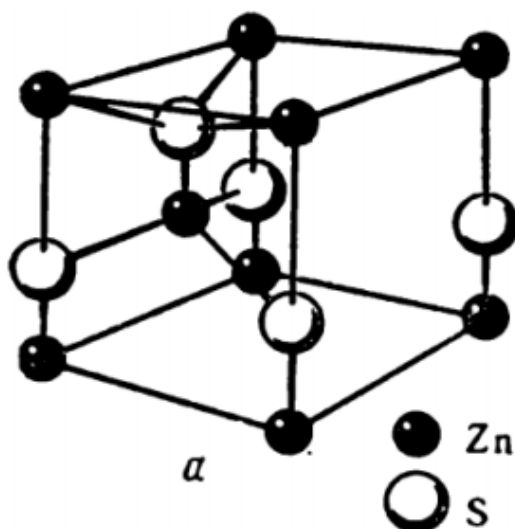


Рис. 1.6. Елементарна комірка вюрциту [18; 19]

У таблиці 1.1 наведені деякі фізичні та хімічні властивості ZnS.

Деякі фізичні та хімічні характеристики ZnS [14; 19]

Густина, г/см ³	Мікротвердість, кг/мм ²	Температура плавлення, °С	Енергія атомізації, кДж/моль	Рухомість носіїв струму при 298 К, см ² /Вс	
				електронів	дірок
4.08	178	1830	611	140	5

1.4. Особливості високодисперсних матеріалів

Останнім часом збільшується цікавість до різних класів матеріалів які проявляють унікальні властивості та дозволяють підвищити рівень електронних пристроїв. Одним із таких класів є ультрадисперсні матеріали, або ультрадисперсні системи, які в європейській літературі називаються наноструктурними матеріалами.

Загально прийнято що під ультрадисперсними матеріалами вважаються матеріали розміри частинок яких лежать в діапазоні нанометрів. До таких матеріалів належать нановолокна, нанопроволоки, наноплівки та матеріали кристали яких мають розмір менше 100 нм.

Так як доля поверхневих атомів в наноматеріалах складає десятки процентів об'єму матеріалу, то проявляються всі особливості поверхневих станів. В таких матеріалах закони квантової механіки досить значні, проявляються аномалії в поведінці електронів, квазі частинок та інших елементарних збуджень. Це призводить до значних змін механічних, оптичних і електричних властивостей матеріалу, в порівнянні з звичайними (об'ємним) матеріалами. Тому дані матеріали розглядаються як особливі стани речовини між макро- та наносвітом.

Наночастинки — це малорозмірні тверді сполуки, геометричні розмір яких лежать в межах від 0,1 до 100 нм. Поняття «нанопорошки» та «наночастинки» багато в чому пересікаються, але при вживанні першого поняття мають на увазі властивості які притаманні групі порошоків, а в другому більш зосереджуються на властивостях однієї частинки.

Дані матеріали характеризуються хімічними, електронними та фізичних властивостями, останні з яких мають для даної роботи головну роль. До них відносяться форма та розмір частинок, гранулометричний склад.

Форма частинок залежить від методу отримання матеріалу та значно впливає на його фізичні властивості: насипну щільність, текучість, пресування, а також на міцність, щільність і однорідність пресованих виробів. Так, порошки з частинками дендритних форми мають найменшу насипну щільність, гіршу текучість, але найкраще пресуються і дають найбільшу щільність в результаті пресування. Порошок з пелюсткової формою частинок також мають невелику насипну щільність, але дуже погано пресуються.

В реальних умовах ні один з методів добування порошку не дозволяє отримати матеріал розмір частинок яких буде майже однаковий. Тому на практиці після синтезу матеріалу мають справу з шихтою яка складається з частинок розміри яких коливаються в досить великих межах. Для отримання потрібних характеристик виробу потрібно щоб всі частинки мали б відповідних розмір. Для цього використовуються різні методи такі як просіювання, подрібнення та селективне травлення. Для визначення розміру зерен використовуються такі методи як мікроскопічний аналіз та седиментацію.

Поверхневість — це сума всіх поверхонь частинок на одиницю маси. Залежить від форми та розміру частинок. Ця властивість важлива для розробки технології пресування та спікання, так як збільшення питомої поверхні частинок означає збільшення кількості контактів між частинками в одиниці об'єму. Визначення питомої поверхні роблять одним із таких методів: адсорбції барвників або газів, визначення швидкості розчинення, вимірювання газопроникності.

1.5. Висновки до першого розділу

В літературному огляді були розглянуті:

1. Основні фізичні характеристики гетероструктур.
2. Основні фізико-хімічні характеристики високодисперсного ZnS.

3. Особливості та основні характеристики високодисперсних матеріалів.

4. Метою даної роботи є визначення електричних та фізичних характеристик гетероструктур збудованих ZnS.

РОЗДІЛ 2.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. Метод СВС та його застосування

2.1.1. Метод СВС

СВС — технологічний процес добування матеріалів, основою якого є екзотермічна реакція взаємодії стартових реагентів в формі горіння. Але це не звичайна реакція горіння, коли взаємодіє окисник і реагент з утворенням відповідних оксидів, а сильноекзотермічна реакція взаємодії реагентів між собою з виділенням твердих хімічних сполук. Але для організації такої реакції, майже завжди, використовуються реагенти в порошковому вигляді.

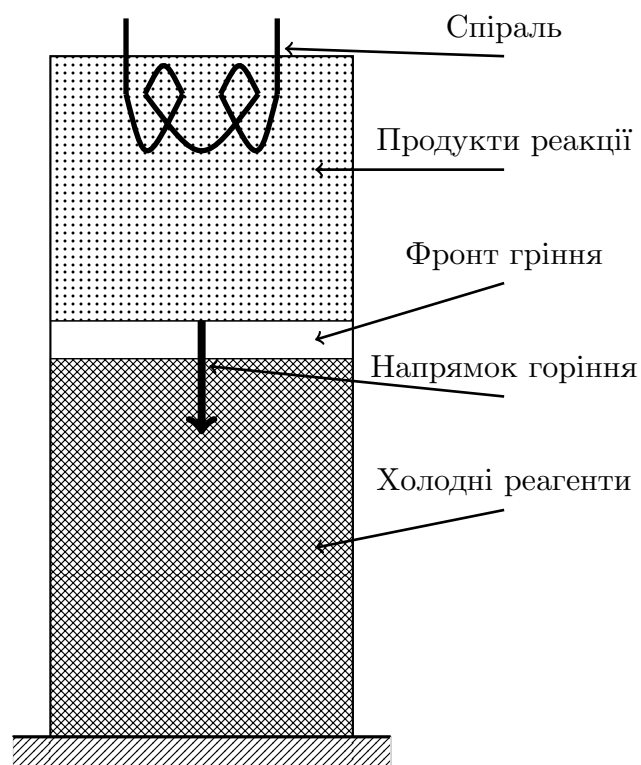


Рис. 2.1. Схема процесу СВС для ZnS

Для проведення такої реакції суміш порошоків поміщається в камеру з якої видаляється все повітря і заповнюється інертним газом до деякого тиску. Потім суміш підпалюють розпеченою спіраллю, яка виготовлена з деякого

металу 2.1.

У цього методу є декілька переваг:

1) Перша перевага це низька енергозатратність. Для запуску реакції потрібно лише нагріти спіраль, а далі процес синтезу відбувається за рахунок виділення тепла в результаті реакції. Тут енергія вже не потребується, а навпаки виділяється і в результаті реакції отримані матеріали проходить охолодження.

2) Другою перевагою є те що для використання не потрібно її проводити в спеціалізованих печах з системами нагріву та термозахисту, самозагорання дозволяє проводити реакцію в простих малогабаритних реакторах.

3) Третьою перевагою є те що в цього методу дуже висока продуктивність. Завдяки самонагріву досягаються дуже високі температури, значно перевищуючи температури в процесах порошкової металургії, тому швидкість реакції набагато вища, в результаті сумарний час реакції становить від декількох секунд до декількох хвилин.

4) Четвертою перевагою є підвищена чистота реакції, по причині все тієї ж високої температури. При такій температурі всі шкідливі домішки розкладаються і випаровуються з продуктів реакції, забезпечуючи підвищену чистоту і його екологічну безпеку.

Єдиний недостаток цього методу це те щоб реакція пройшла іменно в вигляді горіння, якщо цього не досягти то отримані продукти не матимуть тих властивостей що потрібно.

Завдяки даному методу одержують великий спектр матеріалів типів: карбіди (TiC , TaC), боридів (TiB_2 , TiB , TaB , MoB_2), силіцидів (Ti_5Si_3 , $TiSi$), фосфідів (Ni_2P , CuP_2 , AlP), халькогенідів (WS_2 , MoS_2 , WSe_2), нітридів (TiN , NbN , AlN), гідридів (TiH_2 , ZrH_2). При реакції металів з металами утворюються так звані інтерметаліди ($NiAl$, Ni_2Al_3 , $NiAl_3$, $TiNi$). Також можуть проводитись реакції неметалів з неметалами, в результаті утворюються такі матеріали як BN , Si_3N_4 і також багато інших [7].

2.1.2. Виготовлення ZnS методом СВС

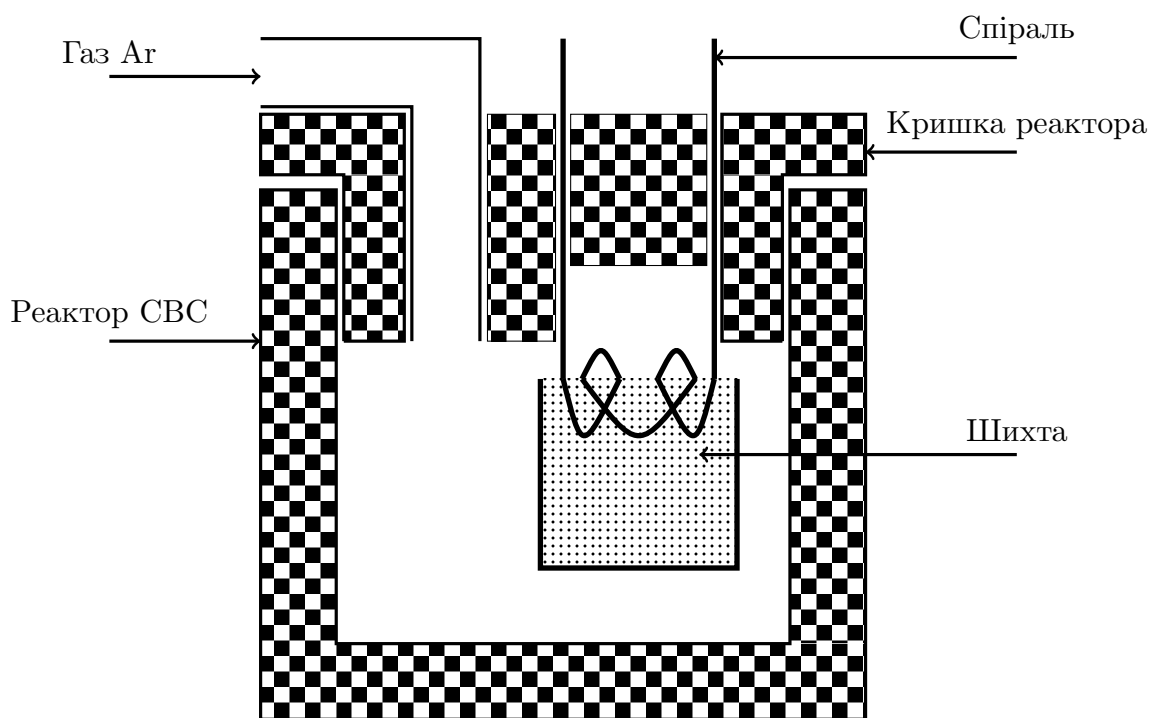


Рис. 2.2. Схема організації процесу СВС для ZnS

Добування сульфіду цинку методом СВС, проходить в декілька етапів.

Першим етапом одержання ZnS є підготовка шихти. Шихта — це суміш реагентів, які завантажуються в реактор для отримання вихідного матеріалу. У випадку одержання сульфіду цинку в якості шихти використовується цинк та сірка у стехіометричному відношенні. Зазвичай, для того щоб компенсувати випаровування сірки під час реакції елементів шихти у реакторі, вона береться у надлишку 5 – 10%. Для покращення процесу синтезу, а також для того щоб в результаті вийшов дисперсний матеріал може додаватись різні домішки, в нашому випадку для цього використовувався керамбіт. Також, за необхідності, додається легуюча домішка. Після чого вся суміш ретельно переміщується у планетарному млині.

На наступному етапі ємність з шихтою встановлюється у реактор (рис. 2.2), за допомогою вакуумного насоса відкачується повітря, після чого реактор заповнюється аргоном.

На наступному етапі відбувається термічна ініціація реакції.

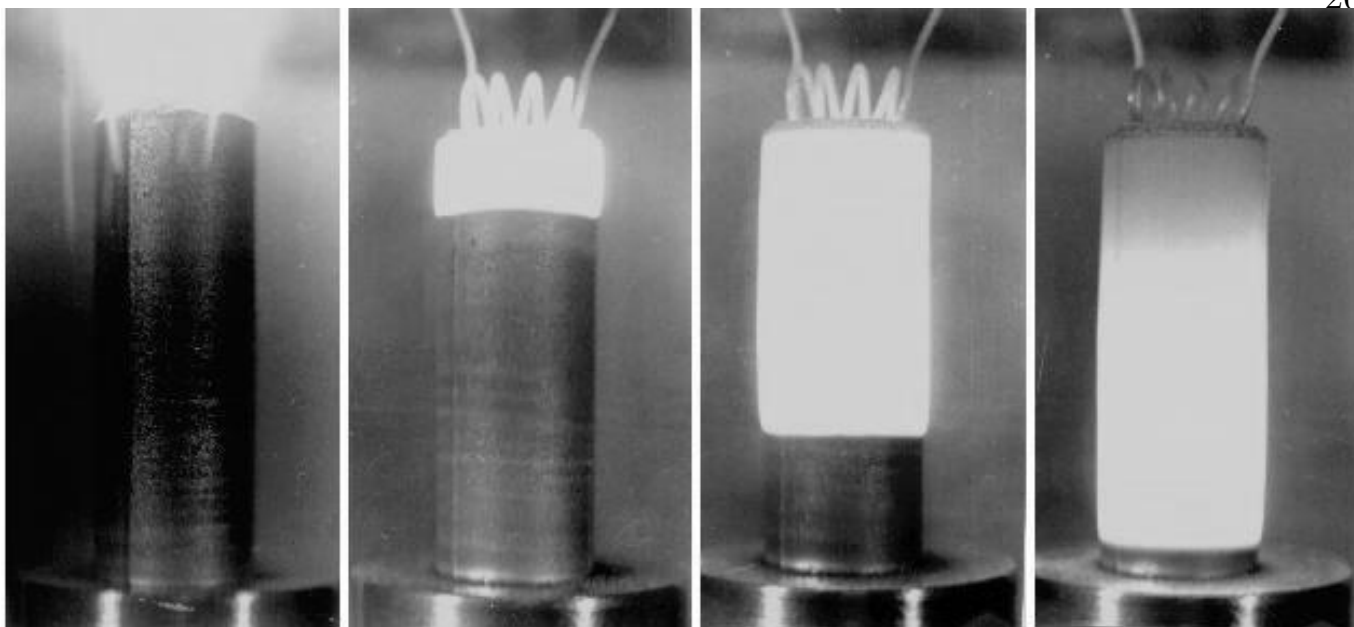


Рис. 2.3. Зображення поширення фронту горіння з моменту термічної ініціації реакції, до закінчення процесу реагування

Існує два режими протікання реакції. Вони відрізняються температурою ініціації реакції. Оскільки реакція проходить пошарово, то у першому випадку час остигання умовного шару менший чим час протікання реакції в наступному шарі. В результаті такої реакції на виході утворюється суцільна пориста структура. Інший випадок відрізняється тим що час остигання шару менший чим час проходження реакції в наступному шарі, а оскільки шихта розширюється в наслідок синтезу, продукти реакції починають вилатати з пробірки та осідати на стінках реактора у вигляді нанокристалів.

В нашому випадку спіраль нагрівалась до температури плавлення цинку та сірки, приблизно $500 - 600^{\circ}\text{C}$. В результаті запускається реакція, яка проходить зі швидкістю $1.5 \frac{\text{cm}}{\text{c}}$ (рис. 2.3). Температура протікання реакції СВС приблизно $1200 - 1700^{\circ}\text{C}$, тому перед вийманням кінцевих продуктів синтезу реактор залишається остигати до кімнатної температури. Отриманий матеріал має вигляд спеченого порошку ZnS.

2.2. Метод скануючої електронної мікроскопії

Скануючий електронний мікроскоп — це пристрій призначений для отримання збільшеного зображення об'єкта по принципу сканування по об'єкту

сфокусованим пучком електронів та сканування детектором сигналу що який виникає в наслідок взаємодії електронів з речовиною [16; 17].

На рис. 2.4 зображена схематична діаграма основних компонентів СЕМ.



Рис. 2.4. Схема скануючого електронного мікроскопу [16]

Катод за рахунок термоелектронної емісії або внаслідок дії електричного поля випускає пучок електронів. Цей пучок за допомогою системи що складається з: конденсорної лінзи, діафрагми, відхиляючої системи та об'єктивної лінзи фокусує та направляє його на зразок [16; 17].

Після попадання на зразок проходить ряд процесів в результаті яких зі зразка виходять різні сигнали, основними з яких є вторинні електрони, відбиті електрони та рентгенівське випромінювання. Після чого вони попадають та реєструються на детекторі [16; 17].

Таким чином на систему збору даних поступають з системи управління поступають координати пучка, а з детектора — сила сигналу. В результаті на ПК утворюється зображення [16; 17].

Дана система дає змогу отримати зображення з роздільною здатністю 2–10 нм. Дякуючи цьому ми можемо досить точно визначити розміри отриманих частинок [16; 17].

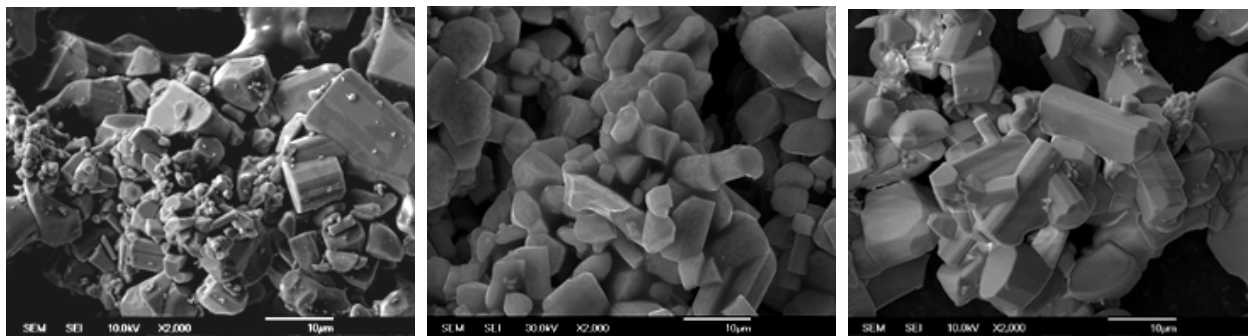


Рис. 2.5. Фото отримані методом електронної мікроскопії [2]

2.3. Визначення люмінесцентних характеристик

Одним з найважливіших методом дослідження електронних процесів напівпровідників та характеристики самих напівпровідникових матеріалів, є дослідження їх оптичних характеристик.

Для того щоб напівпровідниковий кристал випромінював світло, потрібно возбуди його електронну систему. Якщо це збудження відбувається в наслідок поглинання світла, то подальше випромінювання кристалом світла іншого спектру називається фотолюмінесценцією [6].

Дослідження проводяться за допомогою монохроматора МДР-23, який розкладає випромінювання в спектр у діапазоні 350 – 700 нм та подальшою обробкою результатів.

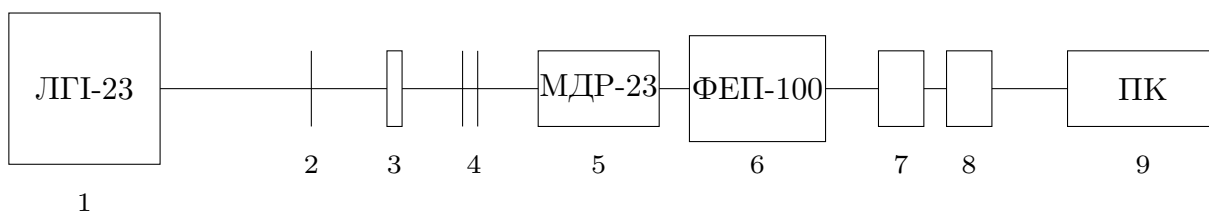


Рис. 2.6. Схема пристрою для вимірювання спектрів ФЛ: 1 – лазер ЛГІ-23; 2 – дзеркало; 3 – досліджуваний зразок; 4 – система фокусуєчих лінз; 5 – монохроматор МДР-23; 6 – фотоелектронний помножувач ФЕП-100; 7 – селективний підсилювач; 8 – цифровий вольтметр; 9 – ПК

Збудження люмінесценції здійснюється лазером ЛГІ-23(1 на рис.2.6). Потужність випромінювання становить 3 мВт з довжиною хвилі 337,1 нм та частотою 100 Гц. Пучок попадає на досліджуваний зразок, який, в свою чергу, починає випромінювати спектр. Даний спектр за допомогою 2 лінз фокусується на монохроматорі МДР-23(5 на рис.2.6).

Монохроматор розкладає отриманий спектр на елементарні пучки з різними довжинами хвиль, кожен з яких попадає на фотоприймач(6 на рис.2.6). В залежності від інтенсивності пучка, фотоприймач починає подавати сигнал. Даний сигнал поступає на селективний підсилювач(7 на рис.2.6). Отриманий на виході сигнал знімається вольтметром та передається на ПК на якому малюється графік фотопровідності. Отримані дані обробляються за допомогою програмного забезпечення.

2.4. Виготовлення структур на основі дисперсних матеріалів

2.4.1. Підготовка матеріалу (Травлення)

Підготовка порошків для пресування є основним етапом для отримання якісних структур на основі високодисперсних сполук. В наслідок процесу синтезу в отриманому матеріалі присутні багато зайвих речовин які негативно впливають на результати дослідження.

Травлення — це процес видалення з поверхні матеріалу речовину хімічною, електрохімічною або термічною дією на цей матеріал, а також йонним бомбардуванням. В залежності від способу дії на поверхню речовини розрізняють наступні види травлення:

- Хімічне травлення — ґрунтується на хімічній взаємодії з рідкими чи газоподібними реагентами.
- Електрохімічне травлення — ґрунтується на анодному розчиненні речовини в електроліті під дією електричного струму.
- Термічне травлення — ґрунтується на випаровуванні речовини при високих температурах.
- Йонне травлення — ґрунтується на видаленні речовини під дією йонного бомбардування.

В ході виконання даної роботи очищення матеріалу від різних забруднюючих речовин проводилось методом хімічного травлення. Під час проходження

даного процесу на поверхні ZnS протікають окисно-відновні реакції, пов'язані безпосередньо з хімічною взаємодією молекул травника з поверхневими атомами. Дана взаємодія являє собою реакцію розчинення, яка поділяється на три види: молекулярне, йонне та реактивне розчинення.

Для травлення чистого ZnS та з легуючим матеріалом використовувався розчин що складався з води H_2O , перекису водню H_2O_2 та соляної (HCl) або азотної(HNO_3) кислоти. Реагенти брались у відсотковому відношенні: перекис водню та кислота становила 20% від кількості води.

Оскільки метою травлення було видалення зайвих речовин, які утворись під час реакції, тому травлення проводилось не сильними розчинами без зміни морфологічного складу потрібного матеріалу.

Після очищення матеріалу від зайвих домішок, відбувалось подрібнення порошку на різні фракції. Для цього травлений порошок поміщався в планетарний млин та молвся до потрібного розміру.

Для того щоб покращити якість пресування порошкових матеріалів або подальшу їхню обробку до матеріалу можуть додаватись різні присатки.

2.4.2. Методи пресування ультрадисперсних сполук

Найпростішим способом в технічній реалізації, серед усіх існуючих методів, компактування порошкових матеріалів є метод холодного пресування в закритих, жорстких прес-формах. Він представляє в собі процес, при якому площа пресування залишається сталою протягом усього процесу, густина збільшується за рахунок зменшення висоти, а тиск неперервно зростає до заданої величини або поки не дотягнеться потрібна висота виробу чи його густина. Процес протікає при кімнатній температурі і при атмосферному тиску в закритій зі всіх сторін прес-формі(рис. 2.7).

Внаслідок процесу пресування відбувається ущільнення порошку за рахунок зменшення об'єму пор, збільшення площі доторкання частинок, збільшення текучості порошку, відбуваються упруго-пластичні деформації або крихке

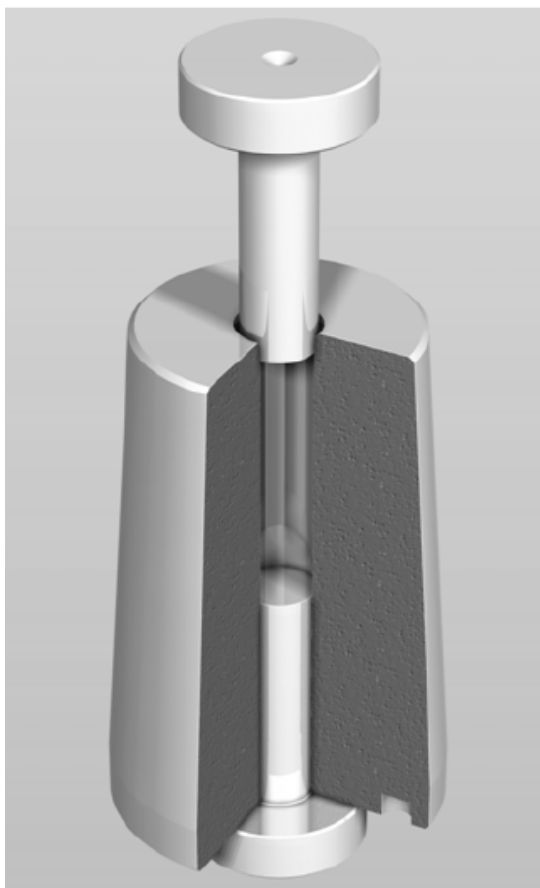


Рис. 2.7. Прес-форма для одновісного пресування роздрібнення частинок. В наслідок цих процесів порошкова суміш приймає відповідну форму та твердість.

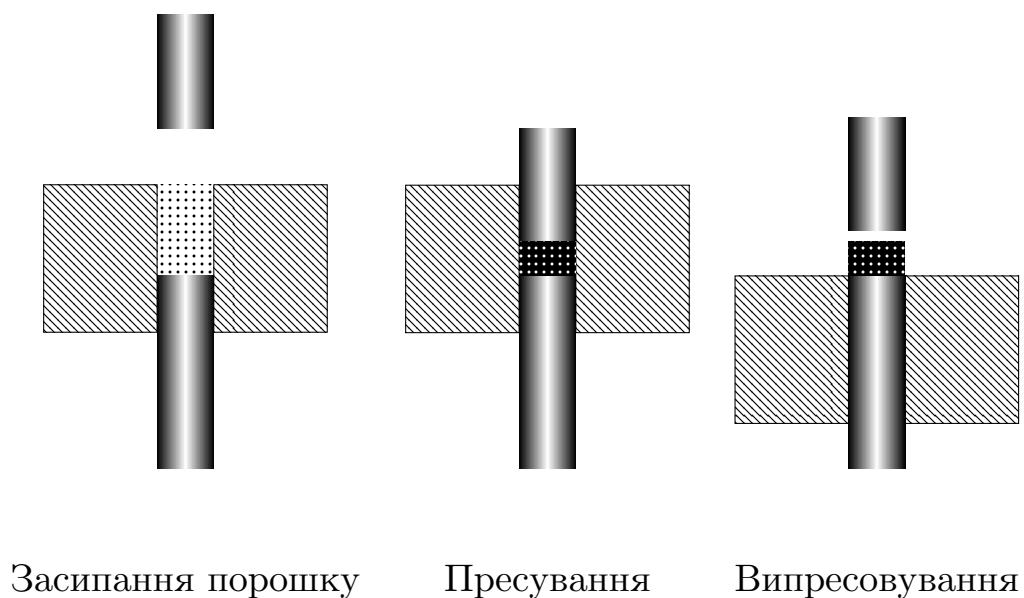


Рис. 2.8. Стадії холодного пресування

Процес холодного пресування порошку складається з 3 етапів (рис. 2.8). На першому етапі в прес-форму засипається потрібна кількість матеріалу,

потім матеріал пресується до потрібних характеристик після чого отримана виріб випресовується з прес-форми.

Щільність спресованого матеріалу від багатьох факторів таких як: форми та розмірів потрібної деталі, тиск під яким проходить пресування, властивостей самого матеріалу та наявністю присадок.

В результаті холодного пресування в закритих прес-формах виходить виріб відповідної форми і розмірів.

2.4.3. Отримання гетероструктур методом пресування

Для створення гетероструктури методом холодного пресування, використовувалась поетапне пресування порошків. Спочатку в прес-форму засипався порошок для створення першого шару, після чого він пресувався до потрібного тиску. Наступним етапом було засипання порошку для другого шару, на спресований перший шар, після чого відбувалось одночасне пресування двох шарів. В кінці отримана таблетка видавлювалась з прес-форми.

Для виготовлення гетероструктури було взято матеріал з однаковою легуючою домішкою, в однакових масових частках. Пресування проводилось до тиску в 150 МПа. Для покращення якості пресованого виробу, в якості присадки використовувався етиловий спирт.

2.5. Вольт-Амперні характеристики геоструктур

Вольт-амперна характеристика знімалась за схемою зображеною на рис. 2.9. В якості контактів були взяті 2 мідні пластини. Напруга подавалась постійним джерелом струму «ЭПЗ.3005.3.2.» з максимальною напругою на виході в 60 вольт. Сила струму знімалась за допомогою мультиметру Mastech MS8233Z.

Вимірювання проводились в межах від -30 до 30 В.

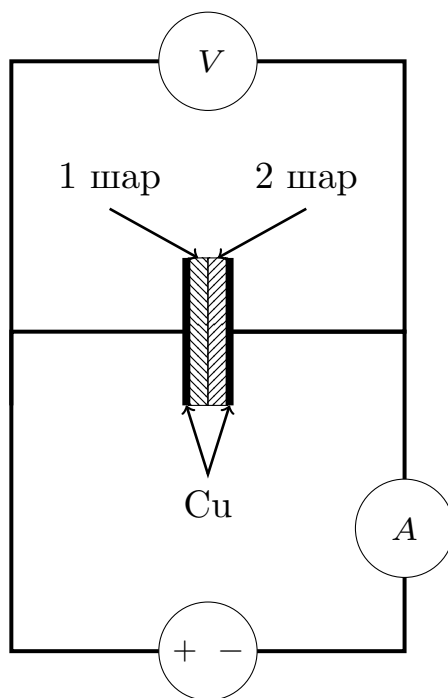


Рис. 2.9. Схема для вимірювання ВАХ

2.6. Висновки до другого розділу

В другому розділі було розглянуто:

1. Методи для отримання сульфїду цинку, та виділено метод СВС як найкращий спосіб для одержання матеріалу.
2. Методи дослідження отриманих матеріалів такі як:
 - Метод електронної мікроскопії для визначення морфології отриманих матеріалів.
 - Методи для дослідження фотолюмінесцентних характеристик.
3. Метод для підготовки матеріалу до пресування.
4. Метод виготовлення гетероструктур за допомогою пресування матеріалу.
5. Метод дослідження вольт-амперних характеристик отриманих гетероструктур.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Дослідження морфології порошоків ZnS

Для дослідження морфології отриманих порошоків було використано метод скануючої електронної мікроскопії. Дослідження проводились на сканувальному електронному мікроскопі з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И.

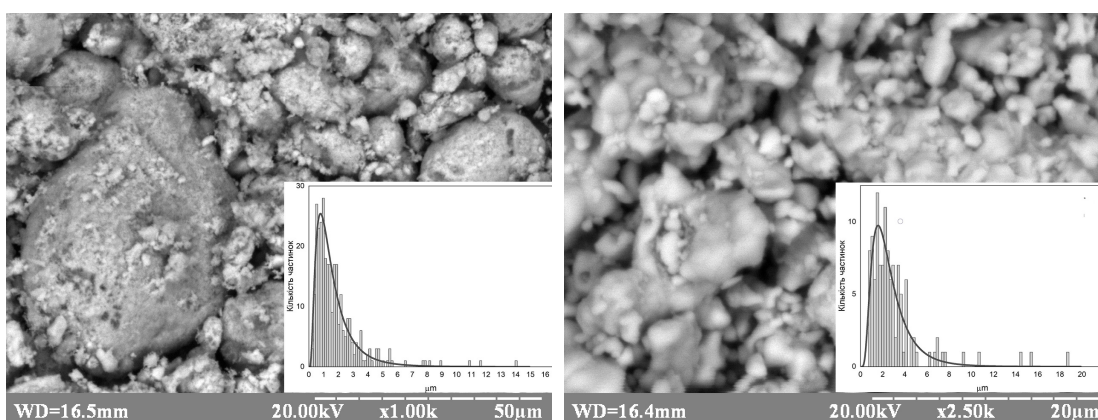


Рис. 3.1. Електронні фотографії мікронної та мезорозмірної фракцій зразка ZnS:Mn. Гістограми розподілів за розмірами, апроксимовані логнормальними функціями мікророзмірної та мезорозмірної фракцій зразка ZnS:Mn

Кожен матеріал з однаковим складом збирався з різних областей реактора. Тому очікувалося, що в одному випадку частинки будуть переважно мікророзмірними, а в іншому – буде присутня значна частина мезорозмірних частинок.

Було досліджено зразки сульфідів цинку з легуючими домішками міді та марганцю. Для мезочастинок електронні зображення отримувались в режимі вторинних електронів з прискорюючою напругою 20 кеВ. Елементний склад досліджувався методом рентгенівської спектроскопії з дисперсією по енергіям.

Для дослідження нанорозмірних порошоків використовувався метод просвічуваної електронної мікроскопії.

З фотографій зразків рис. 3.1 — рис. 3.3 видно, що частинки одного матеріалу мають досить різну форму. Такий різновид форм обумовлений

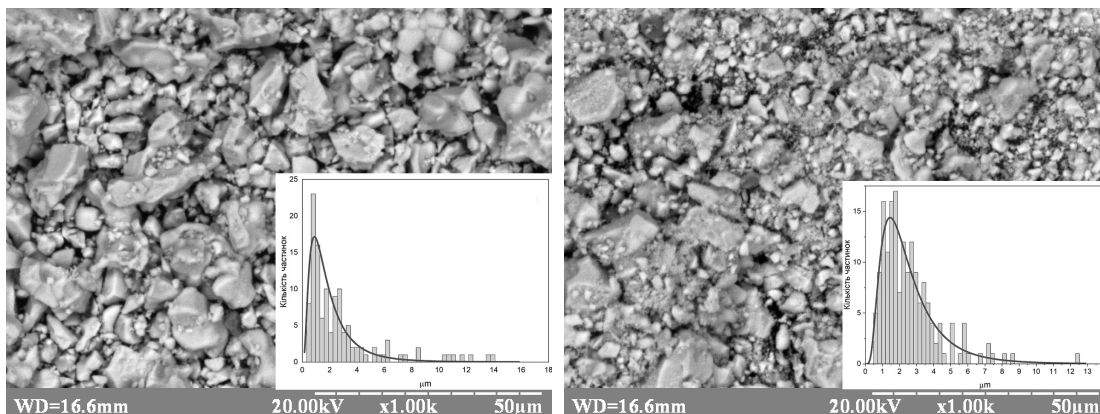


Рис. 3.2. Електронні фотографії мікронної та мезорозмірної фракції зразка ZnS:Cu. Гістограми розподілів за розмірами, апроксимовані логнормальними функціями мікророзмірної та мезорозмірної фракції зразка ZnS:Cu

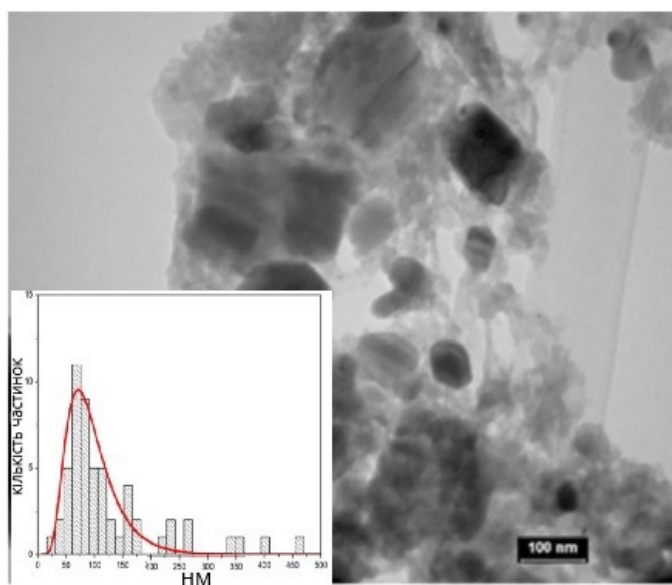


Рис. 3.3. Електронна фотографія нанорозмірної фракції зразка ZnS:Mn. Гістограма розподілу за розмірами і логнормальна функція розподілу нанорозмірної фракції зразка ZnS:Mn

умовами отримання матеріалу. Тому під розміром частинки мають на увазі еквівалентний діаметр.

У програмі Image Pro Plus було оброблено фотографії та отримані еквівалентні площі частинок для кожного зразка. Потім еквівалентні діаметри були розраховані за формулою:

$$\langle \mu \rangle = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (3.1)$$

де μ — параметр розподілу.

Далі потрібно було проаналізувати дисперсний склад зразків. У даному методі еквівалентний діаметр частинок розглядають як одномірну випадкову

величину. Її властивості дисперсного матеріалу описують функцією розподілу числа частинок від їх розміру. При даній обробці даних використовувався функція логарифмічно нормального розподілу:

$$F(\ln \mu) = \frac{100}{\mu \ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \mu - \ln \langle \mu \rangle}{\ln \sigma} \right)^2 \right\} \quad (3.2)$$

За допомогою програмного забезпечення Origin Pro було побудовано гістограми для кожного зразку. Як видно з рис. 3.2 та рис. 3.1 (B, D) дані для мікро- та мезорозмірної фракцій досить добре описуються логнормальним розподілом. Отримані коефіцієнти $\ln d$ та σ використовувалися для розрахунку середнього значення та дисперсії еквівалентного діаметру за формулами (3.3,3.4). Результати наведені в таблиці 3.1.

$$\langle \mu \rangle = e^{\ln \mu + \frac{\sigma^2}{2}} \quad (3.3)$$

$$D = (e^{\sigma^2} - 1) e^{2 \ln \mu + \sigma^2} \quad (3.4)$$

Таблиця 3.1

Середнє значення $\langle \mu \rangle$ та дисперсія D діаметрів частинок

Зразок	$\langle d \rangle$, мкм	D, мкм ²
ZnS:Mn	2,72	3,19
ZnS:Mn mezo	1,68	1,86
ZnS:Cu	2,09	3,40
ZnS:Cu mezo	2,64	3,43
ZnS:Cu nano	0,09791	0,04624

Як видно з таблиці ZnS:Cu та ZnS:Cu mezo мають досить велику дисперсію. Тобто відхилення від середнього еквівалентного діаметра досить вагоме.

У таблиці 3.2 наведено елементарний склад зразків.

слід зазначити, що у всіх зразках міститься Fe у кількості від 0,2 до 1 ат. %. Це може бути пов'язано з недостатньою чистотою Zn, що використовується під час синтезу, а також з дифузією домішок зі стінки реактору. Мікророзмірна фракція ZnS:Cu містить Al, Cu, а мезорозмірна фракція - тільки Al. Прису-

Елементний склад зразків (m — мезочастинки)

Зразок	S, ат. %	Zn, ат. %	Fe, ат. %	Mn, ат. %	Al, ат. %	Cu, ат. %
ZnS:Mn	47±1	52,5±0,9	0,46±0,06	0,13±0,05		
ZnS:Mn(m)	48,5±0,8	51,3±0,7	0,3±0,04			
ZnS:Cu	49,3±0,9	49,1±0,7	0,67±0,06		0,7±0,2	0,24±0,08
ZnS:Cu(m)	45,8±0,9	52,7±0,9	0,73±0,07		0,6±0,2	

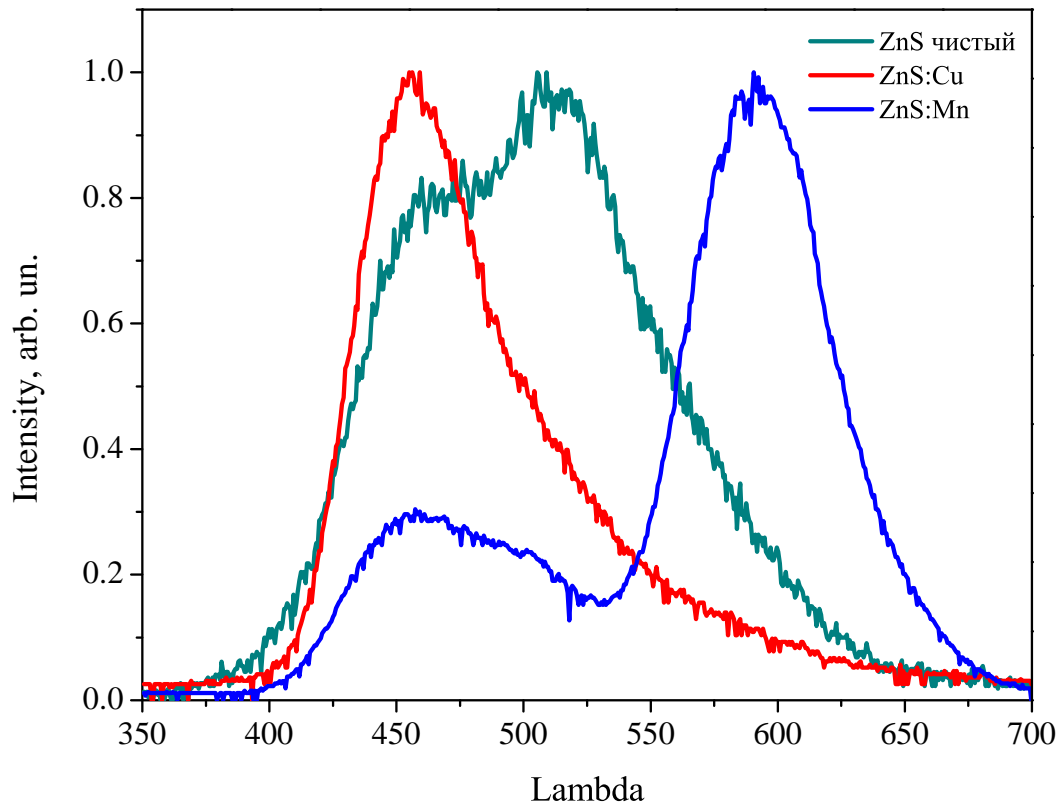


Рис. 3.4. Нормовані на максимум спектри фотолюмінесценції зразків ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Mn

тність Al може бути пов'язана з дифузією зі стінок реактору, а відсутність Cu потребує додаткового аналізу.

3.2. Спектри фотолюмінесценції

На рис.3.4 представленні обробленні графіки фотолюмінесценції для деяких зразків ZnS леговано різними матеріалами.

Як видно з рисунку 3.4 спектри мають вид широкої складної смуги в синьо-зеленій області спектру для ZnS та ZnS:Cu, а для матеріалу легованого манганом — в зоні помаранчевого світіння.

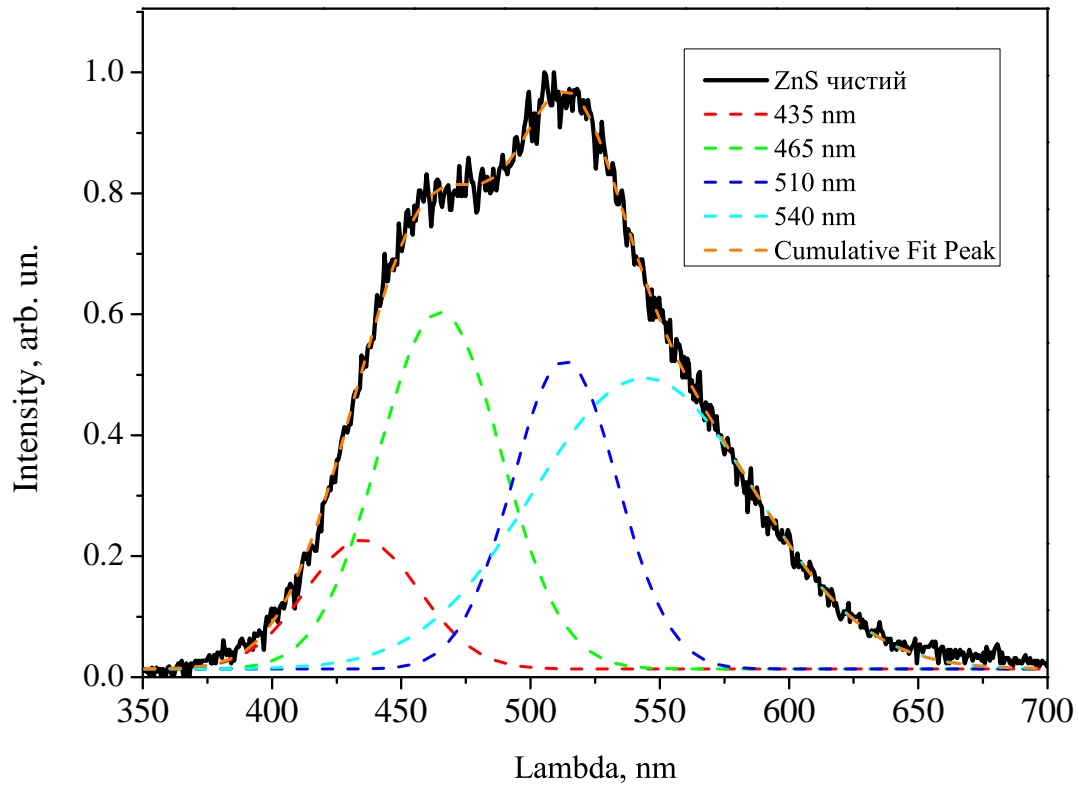


Рис. 3.5. Нормований спектр фотолюмінесценції ZnS

На рис. 3.5 представлено спектр фотолюмінесценції чистого ZnS. Як було сказано раніше спектр має вигляд широкої складної смуги в синьо-зеленій області, яка обумовлена власними дефектами. Було проведено його розклад на елементарні смуги випромінювання. Смуга з максимумом в 435 нм обумовлена присутністю кисню в ZnS, а смуга з максимумом 540 нм може бути обумовлена V_{Zn}'' та протяжними дефектами в кристалітах. Смуга 505 – 510 нм пов'язана з вакансіями сірки, а смуга 465 нм — з центром асоціантом $V_{Zn}-Zn_i$. Наявність великої кількості власних дефектів у отриманому ZnS пов'язана з нерівноважністю процесу синтезу [7; 9; 21].

На рис. 3.6 представлено спектр фотолюмінесценції сульфіді цинку легованого манганом. Спектр складається з двох основних складних смуг в синьо-зеленій та помаранчевій областях спектру. Широка домінуюча смуга з максимумом 590 нм характерна для ZnS легованого манганом, та обумовлена випромінюванням іонів Mn^{2+} , що заміщують Zn в решітці ZnS. Смуга з максимумом 630 нм пов'язана з переходом в іоні Mn^{2+} у фазі α -MnS утворення якої пов'язано з нерівноважністю процесу синтезу. Смуги з максимумом 465 нм

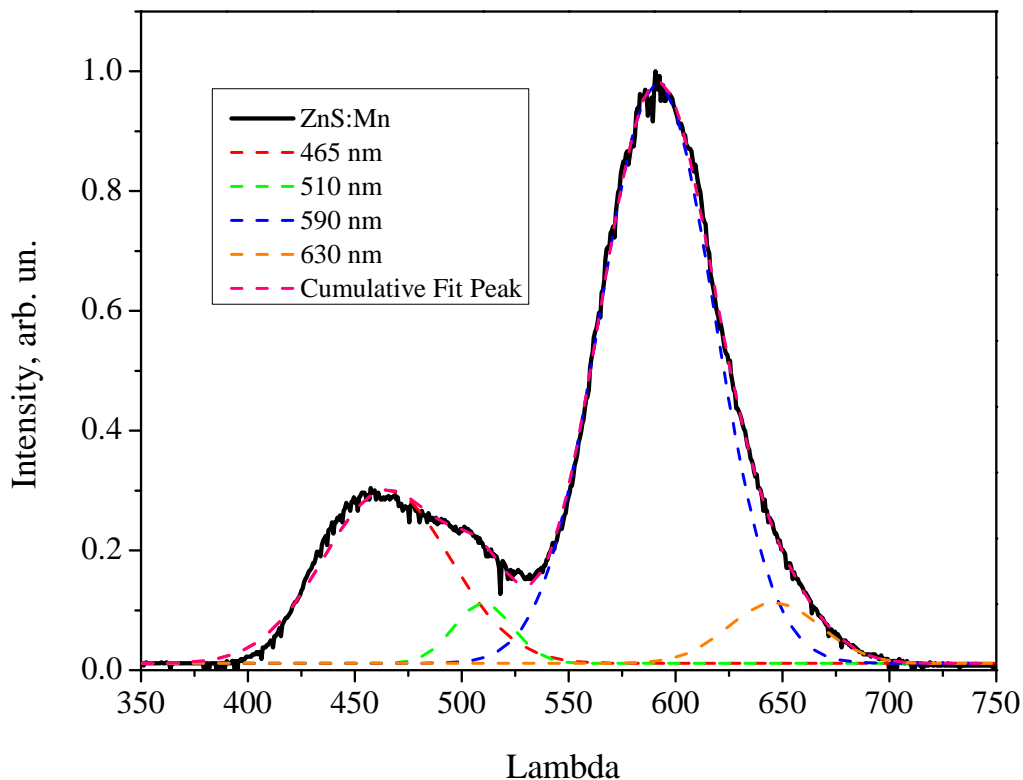


Рис. 3.6. Нормований спектр фотолюмінесценції ZnS:Mn та 510 nm є центрами самоактивованого світіння природу яких було наведено вище [3; 7—9; 21].

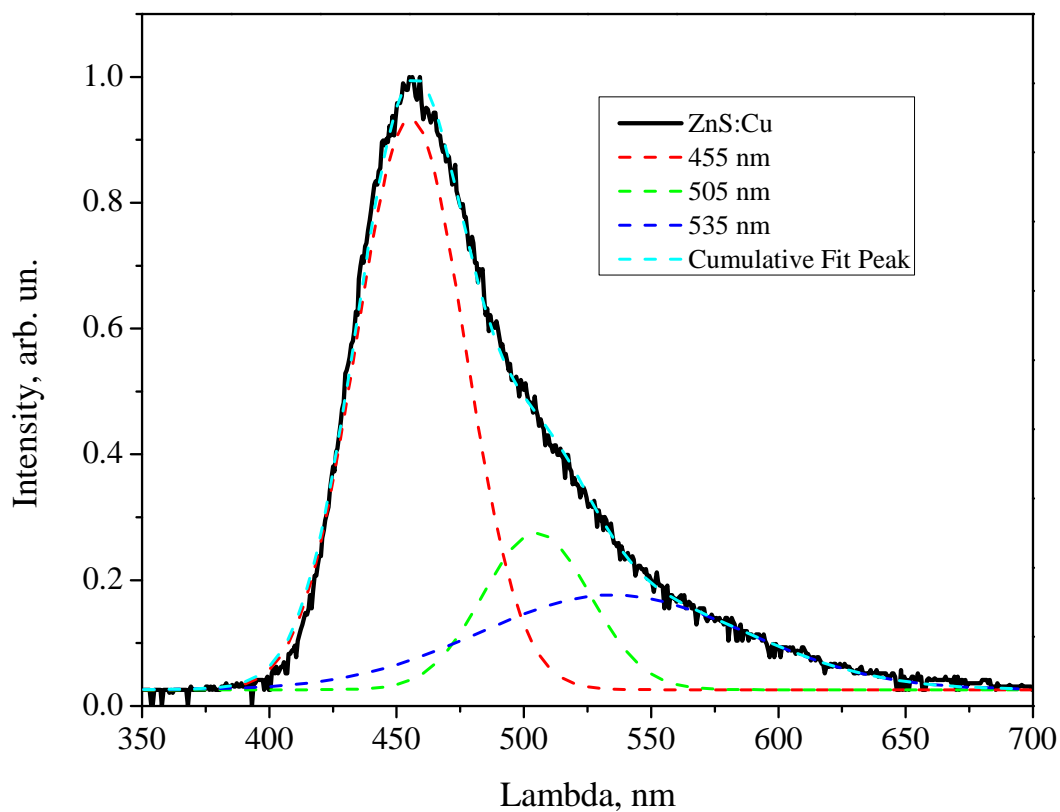


Рис. 3.7. Нормований спектр фотолюмінесценції ZnS:Cu

На рис. 3.7 представлено спектр фотолюмінесценції сульфїду цинку легованого мїддю. Спектр має вигляд широкої смуги в області 400 – 650 нм з максимумом в 455 нм. Дана смуга складається з декількох елементарних смуг. Смуги з $\lambda_{max} = 455$ нм та $\lambda_{max} = 505$ нм пов'язані з домішкою мїді в ZnS. Смуга з максимумом 455 нм пов'язана з комплексом $Cu_{Zn} - Cu_i$ [5]. Смуга з максимумом 505 нм обумовлена центрами випромїнювання, що являють собою ізольовані атоми мїді, які заміщують атоми цинку [4]. Природу смуги з максимумом 540 нм було зазначено вище.

3.3. Принцип роботи гетероструктури на основі пресованих порошків

В даній роботі запропоновано реалїзувати двошарову гетероструктуру, що складається зі спресованих частинок порошків різного розміру. Елементний склад порошків в обох шарах може бути однаковим, а розмір відрізняється. Відомо, що на будь-якій поверхні присутній електричний заряд з певною поверхневою густиною. Це пов'язано з наявністю поверхневих станів, адсорбованих атомів або радикалів, обірваних зв'язків тощо. Було показано [1], що весь об'єм мезорозмірних частинок ZnS знаходяться в збідненому стані, а вільні заряди виходить на поверхню. В спресованих частинках порошку поверхневі заряди можуть рухатись по поверхням частинок в зовнішньому електростатичному полі. Повний заряд пропорційний повній площі поверхонь частинок в спресованому шарі. При приведенні в контакт двох спресованих шарів, що складаються з частинок різного розміру, шари будуть мати різний повний заряд. Так як вільні заряди мають деяке значення рухливості, вони будуть дифундувати з області більшого заряду в область меншого на певну глибину, щоб вирівняти концентрації заряду. При цьому локально буде порушуватись електронейтральність і на границі двох шарів сформується область просторового заряду. В свою чергу, просторовий заряд створюватиме внутрішнє електричне поле. При прикладенні зовнішнього електричного поля, в залежності від його знаку по відношенню до внутрішнього електричного

поля, буде протікати більший або менший електричний струм. Так як фізичні механізми запропонованої структури багато в чому подібні до тих, що відбуваються в області р-п переходу напівпровідникового діоду, очікується діодний характер вольт-амперних характеристик таких структур.

3.4. Результати ВАХ

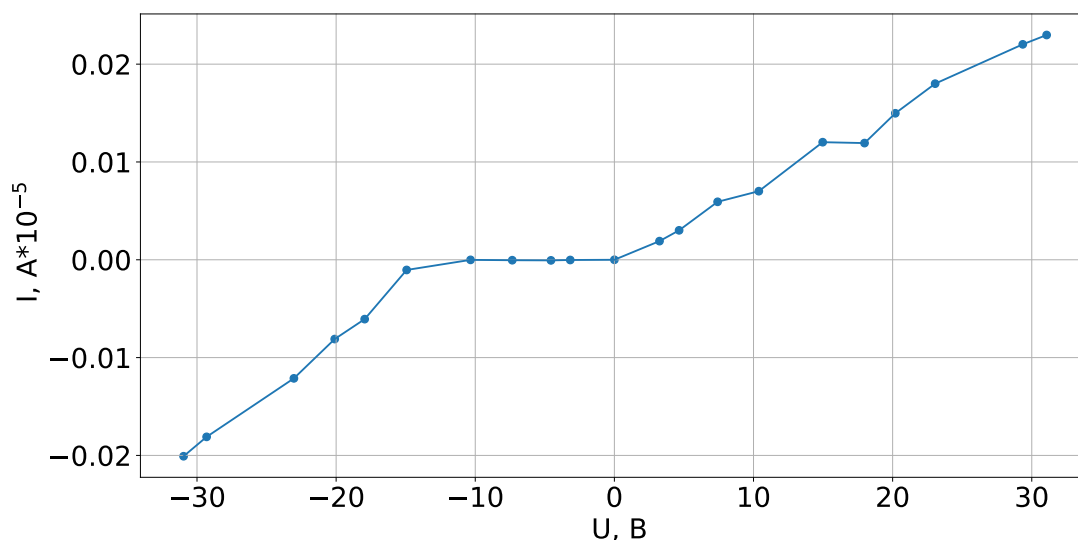


Рис. 3.8. Вольт амперна характеристика гетероструктури на основі ZnS:Mn

На рис. 3.8 представлена вольт-амперна характеристика двошарової структури, що складається зі спресованих порошоків ZnS з середніми розмірами частинок 97,91 нм і 2,09 мкм. На вольт-амперній характеристиці можна бачити нелінійний характер, типовий для напівпровідникових діодів. При зворотній напрузі, що перевищує 15 вольт, спостерігається пробій, на цій ділянці вольт-амперна характеристика має лінійний характер і структура поводить себе як звичайний опір, що описується законом Ома. Видно що в області напруг від -15 В до 0 струм фактично нульовий, тому що зовнішнє поле підсилює внутрішнє, гальмує процеси дифузії зарядів, в струмі приймають участь лише дуже незначна кількість неосновних носіїв заряду. При напругах більше 0 Вольт зовнішнє поле компенсує внутрішнє поле, тим самим зменшуючи величину енергетичного бар'єру для дифузії основних зарядів з одного шару в інший – струм нелінійно зростає з ростом напруги. Таким чином, характери

вольт-амперної характеристики відповідає модельним уявленням про одержану двошарову структуру спресованих частинок ZnS різного розміру.

3.5. Висновки до третього розділу

В третьому розділі:

1. Було отримано фотографії зразків за допомогою скануючої електронної та просвічуваної мікроскопії.

2. Рентгенівською спектроскопією з дисперсією за енергіями було виміряно елементарний склад порошків.

3. За допомогою дисперсійного аналізу було визначено середнє значення та дисперсію еквівалентного діаметру частинок. Зразки ZnS:Mn, ZnS:Cu та ZnS:Cu mezo мають досить велику дисперсію в порівнянні із середнім значенням еквівалентного діаметру. Середні діаметри мікророзмірної та мезорозмірної фракцій відрізняються несуттєво, проте мікрорезонатора фракція по об'єму складається переважно з великих частинок розміром до 40 мікрометрів. Стехіометричний склад різнорозмірної та мезомерної фракцій суттєво відрізняється, що ймовірно пов'язано з різною інтенсивністю випаровування сірки в процесі синтезу внаслідок різної питомої поверхні.

4. Дослідження фотолюмінесцентних характеристик синтезованих матеріалів показали наявність в спектрах випромінювання як смуг обумовлених летючими домішками так і власними дефектами сульфїду цинку, що свідчить про нерівноважність процесу синтезу.

Для отриманих зразків були виміряні спектри фотолюмінесценції. В усіх зразках присутні лінії з довжинами хвиль 435 (обумовлена наявністю O та малою присутністю Cu), 540 (обумовлена наявністю наявністю S) , 465 та 510 нм (обумовлені дефектами матеріалу).

У зразку ZnS:Mn є характерна смуга з довжиною хвилі 590 нм, обумовлена переходом в Mn.

У зразку ZnS:Cu характерною є смуга з довжиною 465 нм, обумовлена присутністю O та переходом в Cu.

5. За допомогою методу холодного пресування було створено гетероструктуру (середні розміри частинок 97,91 nm і 2,09 мкм) на основі отриманих матеріалів та виміряно її вольт-амперну характеристику. Для одержаної структури вольт-амперна характеристика, що має діодний характер при напругах -15 - +15 вольт.

ВИСНОВКИ

1. Методом самопоширюваного високотемпературного синтезу було одержано порошки ZnS, ZnS:Mn та ZnS:Cu.

2. Для отриманих зразків були виміряні спектри фотолюмінесценції. В усіх зразках присутні лінії з довжинами хвиль 435 (обумовлена наявністю O та малою присутністю Cu), 540 (обумовлена наявністю наявністю S) , 465 та 510 нм (обумовлені дефектами матеріалу).

У зразку ZnS:Mn є характерна смуга з довжиною хвилі 590 нм, обумовлена переходом в Mn.

У зразку ZnS:Cu характерною є смуга з довжиною 465 нм, обумовлена присутністю O та переходом в Cu.

3. Методом одновісного пресування було одержано двошарову структуру (середні розміри частинок 97,91 nm і 2,09 мкм).

4. Для одержаної структури виміряна вольт-амперна характеристика, що має діодний характер при напругах - 15 +15 вольт.

1. Bacherikov Y. ., Gilchukc A. V., al. et. Nonmonotonic behavior of luminescence characteristics of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS:Mn depending on size of its particles // Journal of Luminescence. — 2018. — P. 8–14.
2. Bacherikov Y. Y., Baran N. P., al. et. Structural and optical properties of ZnS:Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio // J Mater Sci: Mater Electron. — 2017.
3. Bacherikov Y. Y., Vorona I. P., al. et. Manganese Clusterization in ZnS:Mn, Mg Synthesized by Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Semiconductors. — 2020. — Vol. 54. — P. 330–336.
4. Kroger F. A. The fluorescence of zinc sulphide activated with copper. — 1949.
5. Riehl N., Sizmann R. Luminescence of Organic and Inorganic Materials. — 1962.
6. Агекян В. Ф. Фотолюминесценция полупроводниковых кристаллов. — Санкт-Петербургский государственный университет, 2000.
7. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. — 2007.
8. Борисенко Н. Д., Буланный М. Ф., ін. та. Свойства центров свечения в монокристаллах сульфида цинка с примесью марганца. Т. 194. — 1991. — С. 452—456.
9. Буланный М. Ф., Горбань А. А., ін. та. Изв. высш. уч. заведений. Физика. Т. 12. — 2002.
10. Гуртов В. А. Твердотельная электроника. — учебное пособие – 2-е изд., доп. Москва: Техносфера, 2005. — С. 408.
11. Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов Зи С в 2-х книгах. Кн. 1. — М. Мир, 1984. — С. 456.

12. Кардона Ю. П. Основы физики полупроводников. — ФИЗМАТЛИ, 2002. — С. 560.
13. Кикоина И. К., Атомиздат. М. Таблицы физических величин. — 1976. — С. 378.
14. Киттель Ч. А. Введение в физику твердого тела. — Физматгиз Москва, 1963. — С. 791.
15. Козицький С. В., Бачеріков Ю. Ю. Дослідження фізичних властивостей сульфід цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. — Одеса "Астропринт", 2016. — С. 268.
16. Лабораторные работы по теме «Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ». — Санкт-Петербургский государственный университет.
17. Нестеренко Д. В. Формирование и обработка изображений электронной-микроскопии. — 2011.
18. Онищук В. Е. Технология производства радиоконденсаторов. — Москва Издательство Высшая школа, 1986. — С. 192.
19. Розова М. Г., Шпанченко Р. В. Элементы структурной неорганической химии : учебн.-метод. пос. Для студентов 1-го курса. — М. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии, 2001.
20. Случинская И. А. Свойства полупроводниковых материаловедения и технологии полупроводников. — 2002. — С. 376.
21. Титов А. В. Спектроскопия локальных поверхностных состояний в кристаллофосфорах ZnS. — 1981. — С. 400—403.
22. Шилаев П. А., Павлов Д. А. Полупроводниковые гетероструктуры: гетеропереход. Учебно-методическое пособие. — Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2009. — С. 18.

23. Яценко О. Б., Чудотворцев И. Г., М. К. Ш. Основы физики и химии полупроводников, Часть II. — Издательскополиграфический центр Воронежского государственного университета, 2007.