

ІУДК 538.975(043.5)
КП
№ держреєстрації №0116U002619
Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
(СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Римського–Корсакова, 2
тел.: (0542) 39–23–72, факс: (0542) 33–40–58

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д.ф.–м.н., професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

про науково–дослідну роботу

**«СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ ТА ЦИНКУ ЛЕГОВАНИХ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ ТА ІЗОВАЛЕНТНИМИ ДОМІШКАМИ»**

(проміжний)

Начальник НДЧ
к. ф.–м. н., с.н.с.

Д.І. Курбатов



Керівник НДР
д. ф.–м. н., професор

А.С. Опанасюк

2016.12.26

Рукопис закінчено 26 грудня 2016 р.
Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ,
протокол № 4 від 24.12.2016.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: головний науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(2016.12.26)	А.С. Опанасюк Вступ, висновки, підрозділи 1.1, 1.2, 3.1, 3.2, 3.8
Старший науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	 (2016.12.26)	Ю.П. Гнатенко підрозділи 2.6, 2.8, 3.5, 3.7
Науковий співробітник	 (2016.12.26)	П.М. Буківський підрозділ 2.8, 3.5, 3.7
Молодший науковий співробітник доктор фіз.-мат. наук, професор	(2016.12.26)	О.Г. Пономарьов підрозділи 2.4, 2.5, 3.6
Старший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(2016.12.26)	Д.І. Курбатов підрозділи 2.1, 3.1, 3.3, 3.4
Молодший науковий співробітник канд. фіз.–мат. наук	(2016.12.26)	М.М. Колесник підрозділи 1.4, 2.4, 3.1, 3.8
Доцент кафедри ЗТФ	(2016.12.26)	В.Ф. Нефедченко підрозділи 1.2, 2.1, 3.2
Аспірант	(2016.12.26)	Ю. С. Єрьюменко підрозділ 1.4, 1.5, 2.2, 3.8 оформлення
Студент	(2016.12.26)	А.О. Салогуб підрозділи 1.4, 3.8, 3.9 оформлення
Студент	(2016.12.26)	П.С. Данильченко підрозділи 1.4, 3.4 оформлення
Студент	(2016.12.26)	О.К. Кононов підрозділ 1.5, 2.2 оформлення

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 106 стор., 46 рис., 14 табл., 109 літературних джерел.

Об'єкт досліджень: Процеси фазо- та структуроутворення нано- і мікроструктурованих плівок сполук A_2B_6 , що містять рідкісноземельні елементи (РЗЕ), такі як (Sc, Nd, Yb,..) та ізовалентні домішкові атоми (Zn, Mn, Mg), в тому числі із незаповненою 3d та 3f електронними оболонками. Дослідження впливу таких процесів на їх оптичні, фотолюмінесцентні та електрофізичні властивості та природу точкових і протяжних дефектів.

Предмет досліджень: Структурні, оптичні, фотолюмінесцентні та електрофізичні властивості нелегованих та легованих РЗЕ і ізовалентними домішками плівки сполук A_2B_6 (ZnO, MgO, ZnS, ZnSe, CdS,...), отримані методами квазізамкненого об'єму та спреї-піролізу при різних технологічних умовах. Встановлення впливу природи точкових та протяжних дефектів матеріалів на структурно-чутливі характеристики плівок.

Мета роботи: Відпрацювання технологічних прийомів керування оптичними, фотолюмінесцентними та електрофізичними характеристиками сполук A_2B_6 з метою отримання зразків з програмованими фізичними властивостями. Оптимізація фізичних властивостей плівок напівпровідникових сполук та гетероструктур на їх основі шляхом легування бінарних сполук домішками РЗЕ елементів, ізовалентними домішками, домішками елементів перехідних металів.

СПОЛУКИ A_2B_6 , ПЛІВКИ, СПРЕЙ-ПІРОЛІЗ, ЛЕГУВАННЯ, РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ ЕЛЕМЕНТИ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ.....	9
1.1 Основні фізичні властивості халькогенідних сполук.....	9
1.2 Основні властивості та застосування оксиду цинку	14
1.3 Методи отримання плівок ZnO	18
1.4 Структурні, електричні та оптичні характеристики плівок ZnO нанесених методом спреї-піролізу	20
1.5 Основні властивості та застосування плівок оксиду магнію	24
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	27
2.1 Обладнання та методика одержання плівок сполук A_2B_6 у вакуумі..	27
2.2 Одержання плівок оксидів методом спреї-піролізу	29
2.3 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту	30
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень	31
2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів	33
2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок	34
2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів	36
2.8 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції	36
3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК СПОЛУК A_2B_6 ОТРИМАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ.....	38
3.1 Структурні характеристики плівок CdSe та ZnSe	38
3.2 Оптичні характеристики плівок CdSe та ZnSe	51
3.3 Дослідження спектрів Раманівського розсіювання плівок ZnSe.....	57
3.4 Вплив температури підкладки на структурні властивості плівок ZnO отриманих методом спреї-піролізу	61

3.5 Вплив температури підкладки на оптичні властивості плівок ZnO отриманих методом спреї-піролізу	67
3.6 Вплив температури підкладки на структурні властивості плівок MgO, отриманих методом спреї-піролізу	71
3.7 Вплив температури підкладки на оптичні властивості плівок MgO, отриманих методом спреї-піролізу	79
3.8 Структурні дослідження плівок Zn ₂ SnO ₄	82
3.9 Оптичні властивості плівок Zn ₂ SnO ₄	86
ВИСНОВКИ.....	96
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	100

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм

ЗЗ – заборонена зона

СЕ – сонячний елемент

ДП – дефекти пакування

ОКР – області когерентного розсіювання

УФ – ультрафіолет

ZB – сфалерит

W – вюрцит

ВСТУП

Монокристали, плівки, а останнім часом наноструктури сполук A_2B_6 , знаходять широке використання при створенні приладів мікро-, оптоелектроніки та геліоенергетики. Для ефективної роботи таких приладів необхідно отримувати шари з керованими оптичними та електричними властивостями, які в значній мірі визначаються ансамблем точкових дефектів (ТД). Ефективним методом керування ансамблем ТД є введення домішок рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та ізовалентних домішок. Так введення ізовалентної домішки кисню, що локально спотворює кристалічну ґратку сполук A_2B_6 дозволяє фактично отримати новий клас матеріалів з мультиплікативними забороненими або дозволеними зонами. Особливий інтерес викликають також тверді розчини сполук A_2B_6 з домішкою марганцю, оскільки відповідні матеріали відносяться до напівмагнітних напівпровідників та можуть бути використані при розробці пристроїв спінтроніки.

Актуальність теми.

Актуальність теми визначається тим, що напівпровідникові плівки сполук A_2B_6 є перспективними матеріалами для створення на їх основі ефективних пристроїв сучасної мікро-, оптоелектроніки, геліоенергетики та спінтроніки, таких як сонячні елементи, детектори радіаційного випромінювання, газові детектори, світлодіоди та інше. Однак, сучасний стан їх досліджень не дозволяє в повній мірі реалізувати потенційні можливості таких матеріалів. Основна проблема полягає у відсутності методів цілеспрямованого контролю ансамблю дефектів в плівках з метою значного покращення їх структурних властивостей. Відомо, що від них суттєво залежать електронні та оптичні властивості матеріалів, які визначають ефективність їх використання. Крім того відсутні фізико-технологічні основи отримання халькогенідних матеріалів за допомогою дешевих методів, як вакуумних так і безвакуумних.

Мета роботи. Відпрацювання технологічних прийомів керування оптичними, фотолюмінесцентними та електрофізичними характеристиками сполук A_2B_6 з метою отримання зразків з програмованими фізичними властивостями. Оптимізація фізичних характеристик плівок напівпровідникових сполук та гетероструктур на їх основі шляхом легування бінарних сполук домішками РЗЕ, ізовалентними домішками, домішками елементів перехідних металів. Розробка матеріалознавчих основ отримання наноструктур і плівок сполук A_2B_6 вакуумними та безвакуумними методами,

1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ

1.1 Основні фізичні властивості халькогенідних сполук

Халькогеніди кадмію і цинку являються прямозонними матеріалами. Їх ширина ЗЗ лежить в інтервалі 1,46 еВ (CdTe) – 3,68 еВ (ZnS). Для цих сполук є характерним змішаний іонно–ковалентний тип хімічного зв'язку з переважанням ковалентної складової [1–5]. Можливість керування електричними властивостями халькогенідів визначається їх областю гомогенності яка є несиметричною та, як правило, лежить в області надлишку халькогену (ZnTe) чи металу (ZnS, ZnSe, ZnO, MgO, CdS, CdSe). В результаті в нелегованому вигляді лише телурид кадмію може бути отриманий як *n* так і *p*-типу, ZnTe завжди має *p*-тип провідності в той час як інші матеріали *n* – тип [1–8].

Всі халькогеніди цинку та кадмію мають досить високу температуру плавлення ($T_m = 1365$ К – CdTe, $T_m=2196$ К – ZnS) та при підвищених температурах сублимують з дисоціацією ($AB \rightarrow A + 1/2 B_2$)[1–8]. При цьому тиск компонентів (P_A , P_B) сполук може відрізнятись на порядки (рис.1.1)[8]. Це ускладнює отримання плівок стехіометричного складу з газової фази. Як видно з рисунку найпростіше отримати стехіометричн шари CdSe найскладніше ZnS та CdTe, що є наслідком більш інтенсивного ревіпаровування з підкладки легколетючого компонента. Деякі інші фізичні характеристики халькогенідів кадмію та цинку наведені у таблиці 1.1.

В умовах термодинамічної рівноваги халькогеніди цинку та кадмію кристалізуються у двох модифікаціях: кубічній зі структурою сфалериту (ZB) та гексагональній зі структурою вюрциту (W) [1,2,6–8]. Перша характеризується

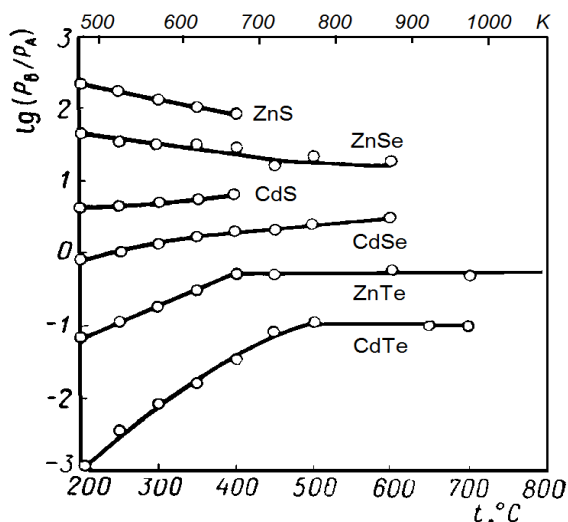


Рисунок 1.1 – Відношення рівноважних тисків компонентів халькогенідів цинку і кадмію при різних температурах випаровування [8]

Таблиця 1.1 – Деякі характеристики халькогенідів кадмію та цинку [1–5,7,8]

Сполука	T_m, K	ZB	W		Стаб. фаза	$\rho_0 \cdot 10^3, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\alpha_0 \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	E_g, eV (300 K)	Тип пров.
		$a, \text{нм}$	$a, c, \text{нм}$	c/a					
ZnS	2196	0,54060	0,3820 0,6260	1,639	ZB	4,090	6,71	3,68	n
ZnO	2250	–	0,3256 0,5212	1,601	W	5,606	4,31 ($\perp c$) 2,49 ($\parallel c$)	3,37	n
ZnSe	1793	0,56688	0,4003 0,6540	1,634	ZB	5,264	7,80	2,67	n
ZnTe	1568	0,61026	0,4310 0,7090	1,645	ZB	5,633	8,33	2,26	p
CdS	1748	0,58200	0,4137 0,6714	1,624	W	4,825	4,31 $\alpha_0 \perp c$ 2,65 $\alpha_0 \parallel c$	2,53	n
CdSe	1531	0,60770	0,4304 0,7018	1,631	W	5,662	4,65 $\alpha_0 \perp c$ 3,25 $\alpha_0 \parallel c$	1,70	n
CdTe	1365	0,64820	0,4570 0,7470	1,635	ZB	5,850	4,67	1,46	p, n

просторовою групою симетрії T_d^2 (F43m), друга C_{6v}^4 (P6₃mc). Як у гратці сфалериту так і вюрциту кожний іон елемента другої групи періодичної системи оточений іонами елемента шостої групи і навпаки. Також ці структури можуть бути представлені як щільні упаковки атомів халькогену в яких іони металу займають половину тетрагональних пустот. Структура сфалериту відповідає найщільнішому кубічному (ЗС) пакуванню ...AaVbCcAaVbCc... кристалографічних площин, в той час як вюрцит характеризується

найщільнішим гексагональним (2H) пакуванням ...AaVbAaVbAaVb...[9]. Як можна побачити дві кристалографічні модифікації відрізняються тільки порядком чередування щільно упакованих площин.

Помилки у порядку чередування щільно упакованих площин можуть приводити до утворення у матеріалі дефектів пакування (ДП). Їх можна розглядати як порушення тришарової кубічної послідовності в межах декількох площин щільного пакування та заміну її у області ДП на двошарову гексагональну (рис. 1.2 а). ДП типу б, в називають деформаційними, типу а – двійниковими або двійниками [9,10]. Якщо зміни у накладанні щільноупакованих площин носять періодичний характер, виникають політипи, які відрізняються періодом повторюваності вздовж осі $[001]_W$ або $[111]_{ZB}$. Оскільки енергія утворення ДП у сполуках A_2B_6 достатньо мала (рис. 1.2 б) [10], ці дефекти і політипи майже завжди присутні як у масивних монокристалах так і у плівках. Для ZnS енергія утворення ДП якого є найменшою серед сполук A_2B_6 відомо більше ніж 150 політипів [10].

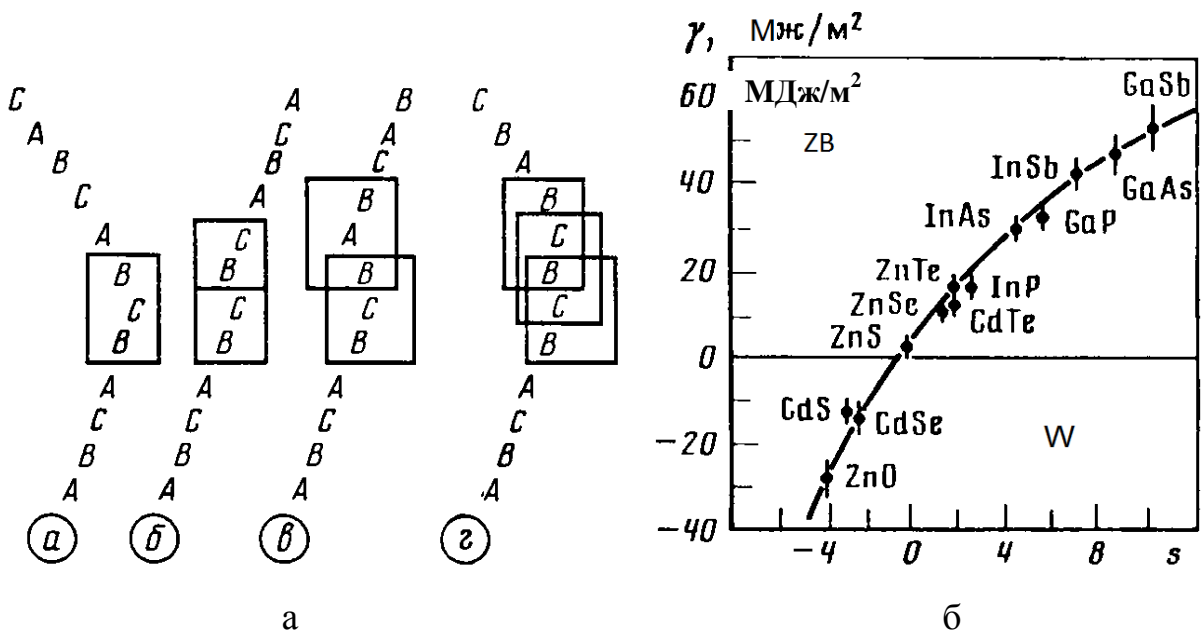


Рисунок 1.2 – Різні типи ДП у сфалериті та енергії утворення ДП в деяких напівпровідниках в залежності від ефективного заряду s [10]

Добре відомо, що часто конденсати халькогенідів цинку та кадмію отримані різними методами є поліморфними та містять як кубічну так і гексагональну фазу [1,2,11]. Одночасне існування цих фаз обумовлене близькими значеннями їх енергій утворення та низьким значенням енергії міжфазної поверхні сфалерит – вюрцит (таблиця 1.2). Інша фаза при цьому, як правило, утворюється не у вигляді окремих зерен, а знову за рахунок порушення порядку чередування щільно упакованих площин основної фази. Таким чином, отримуємо вкраплення високо орієнтованої гексагональної (кубічної) фази у кубічну (гексагональну) матрицю [12].

Таблиця 1.2 – Енергія утворення сфалеритної та вюрцитної фаз у халькогенідах [8]

Сполука	u_{0ZB} , еВ/моль	u_{0W} , еВ/моль	Δu , еВ/моль
ZnS	35,787	35,787	0
ZnSe	34,443	34,387	+0,056
ZnTe	32,271	32,206	+0,065
CdS	33,455	33,494	-0,039
CdSe	32,375	32,328	+0,047
CdTe	30,529	–	–

Параметри ґраток сфалерита і вюрцита однієї і тієї ж халькогенідної сполуки зв'язані між собою співвідношеннями $a_w = \sqrt{2}/2 a_{zB}$, $c_w = 2\sqrt{3}c_{zB}$ [1,2,9]. При цьому стійкість тієї чи іншої фази визначається умовами отримання монокристалів чи плівок, присутністю домішок та відхиленням складу матеріалу від стехіометричного у сторону надлишку металу чи халькогену. Так надлишок металу у ґратці стабілізує гексагональну фазу, тоді як надлишок халькогену – кубічну [1,2,9]. При легуванні матеріалів введення донорних домішок (Al, In, Ga) стабілізує вюрцитну фазу, акцепторів (Cu, Ag, Au) – сфалеритну. Фазовий перехід ініційований домішками або надлишком того чи іншого компонента сполуки обумовлений утворенням локальних спотворень

кристалічної ґратки матеріалу, викликаних заміщенням атомів одного сорту іншими [10].

Для сполук з тетраедричною координацією атомів емпірично встановлена закономірність стійкості фаз при нормальних умовах. Для кристалів з відношенням параметрів ґратки $c/a = 1,625$ стійкою є гексагональна модифікація. В інтервалі $1,625 < c/a < 1,633$ перехід від сфалеритної до вюрцитної фаз відбувається відносно легко і може задаватися, наприклад, зміною фізико–технологічних умов отримання, відхиленням від стехіометричного складу та присутністю домішок. Для кристалів з $c/a > 1,633$ стійкою є кубічна фаза [1,2]. У таблиці 1.1 наведені параметри ґраток, а також відношення c/a для гексагональної фази різних сполук, яке дозволяє передбачити їх тип структури. Як видно з таблиці, при отриманні у термодинамічно рівноважних умовах шари ZnSe, ZnTe повинні мати кубічну структуру, CdS – гексагональну, а CdSe та ZnS – змішану. При отриманні в умовах далеких від рівноважних ймовірність утворення метастабільних фаз збільшується. Особливо це характерно для плівкових зразків [8,11,13].

Електрофізичні та оптичні властивості матеріалів визначаються параметрами та конфігурацією їх енергетичних зон (рис. 1.3) [8,11,13,14]. Халькогенідні сполуки є прямозонними напівпровідниками у яких абсолютні екстремуми зони провідності та валентної співпадають у \vec{k} – просторі (\vec{k} – хвильовий вектор електрону) і знаходяться у точці Γ – центрі зони Брілюена. Валентна зона складається з трьох підзон. Верхні валентні зони кубічної фази вироджені при $\vec{k} = 0$, і є параболічними. Цим зонам відповідають важкі та легкі дірки з ефективними масами m_{lp} та m_{hp} . Нижня валентна зона Γ_7 відщеплена від верхніх зон енергетичним зазором Δ_{30} внаслідок спин–орбітальної взаємодії [1,14].

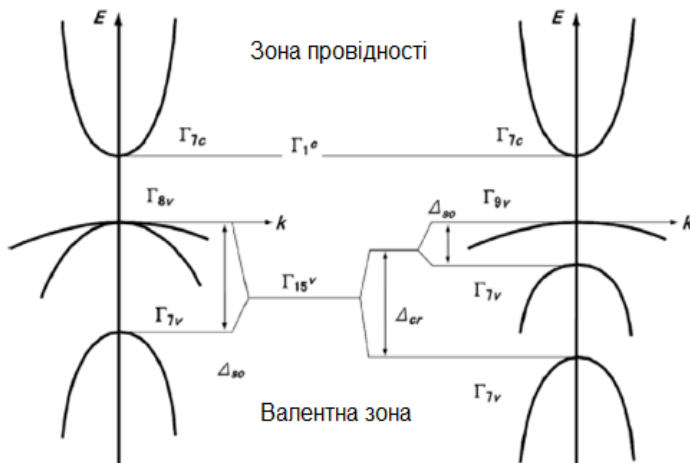


Рисунок 1.3 – Зонна структура сфалерита та вюрцита поблизу Γ -точки [1,14]

1.2 Основні властивості та застосування оксиду цинку

Необхідність розробки газових сенсорів, детекторів випромінювання, світловипромінюючих приладів тощо стимулювала в останні роки інтенсивне дослідження оксиду цинку. Завдяки значній енергії зв'язку екситонів (60 меВ) в матеріалі можна очікувати досягнення ефективної лазерної генерації при кімнатній температурі [15,16]. Велика ширина ЗЗ оксиду цинку дозволяє ефективно поглинати ультрафіолетове випромінювання, що робить цей матеріал перспективним для створення УФ–детекторів та фільтрів. Крім того завдяки високій радіаційній, хімічній і термічній стійкості [15–18], оксид цинку знайшов широке застосування для виготовлення газових сенсорів, світловипромінюючих діодів, варисторів та ін.[16]. Плівки ZnO також є перспективним матеріалом для створення антивідбивних, струмопровідних і віконних шарів сонячних елементів (СЕ) великої площі на базі поглинаючих шарів Si, CdTe, CIGS і CZTSe [19]. Також оксид цинку розглядається як один з найбільш перспективних фотокаталізаторів для очищення води та повітря.

Однією з переваг оксиду цинку як приладового матеріалу є можливість отримання конденсатів з різними структурними характеристиками за допомогою низькотемпературних безвакуумних методів.

Широке використання ZnO в мікро– та оптоелектроніці обумовлюється його фізичними властивостями, деякі з яких представлені у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Властивості оксиду цинку [4,5,19]

Характеристика		Значення	
Структурні властивості			
Параметри кристалічної ґратки вюрциту при $T = 300$ К	a , нм		0,3256
	c , нм		0,5212
	c/a		1,601
	u		0,345
	l , нм		0,19810
	V , м ³		1,435
Електрофізичні властивості			
Ширина забороненої зони (E_g), eV		3,37	
Ефективні маси	вюрцит	m_n	0,19 m_e
		m_p	1,44 m_e
Діелектрична проникність, ϵ		9,0	
Рухливість електронів, $cm^2 / V \cdot s$		120 – 440	
Спорідненість до електрона, eV		4,5	
Температура плавлення, T_n , К		2250,0	
Механічні властивості			
Модуль Юнга, E , ГПа		111,2	
Сталі пружної жорсткості, c_{ij}	c_{11}		209,70
	c_{12}		121,10

	C_{44}	42,47
--	----------	-------

Оксид цинку це напівпровідниковий матеріал, який відноситься до класу бінарних сполук групи A_2B_6 . Як і більшість напівпровідників цієї групи, він може кристалізуватися в різних структурах: кубічній – типу цинкової обманки (ZB), гексагональній (W), та типу кам'яної солі (рис.1.4). Гексагональна фаза оксиду цинку є стабільною при низьких температурах[4,5,15,16,18,19].

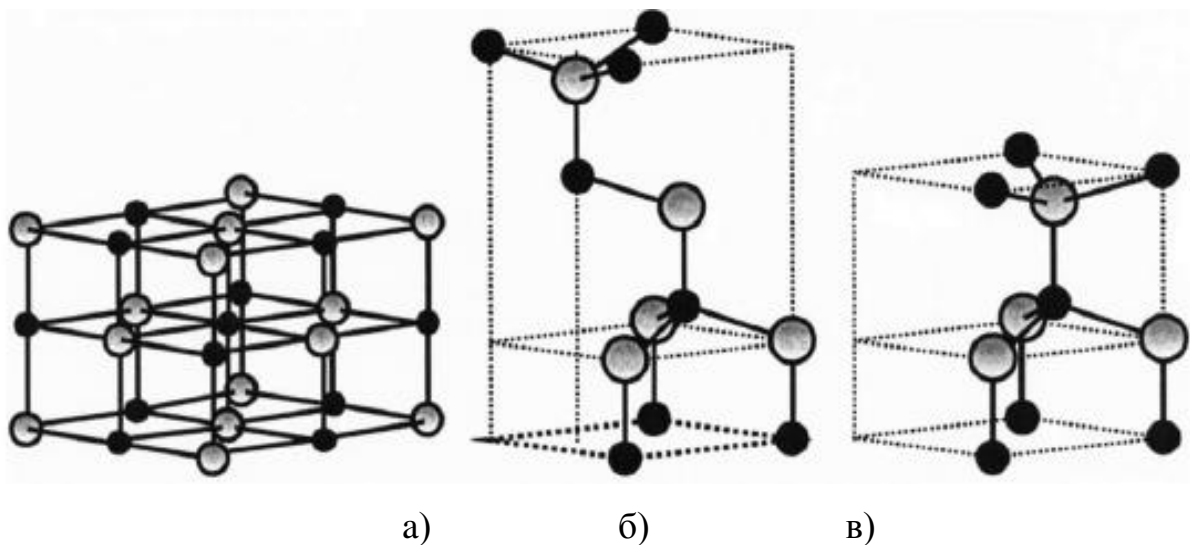


Рисунок 1.4 – Елементарна комірка структури типу кам'яної солі (а), кубічної фази (ZB) (б) та гексагональної (W) фази (в) сполуки ZnO

Структура вюрцити має гексагональну елементарну комірку. Ця структура складається з двох гексагональних щільно упакованих підґраток, кожна з яких складається з атомів одного сорту, зміщених по відношенню одна до одної вздовж осі c на відстань $u = a/c = 0,375$.

Структура типу кам'яної солі оксиду цинку належить до просторової групи $Fm\bar{3}m$. Перехід від вюрцитної до фази кам'яної солі відбувається при тиску 10 ГПа та характеризується значним зменшенням об'єму кристалічної ґратки матеріалу.

Фаза сфалериту є метастабільною і може бути стійкою при вирощуванні ZnO на підкладках з кубічної ґраткою, таких як ZnS, GaAs/ZnS [15,16,18].

Кристалічна структура оксиду цинку, як гексагональна, так і кубічна не має центру симетрії, що обумовлює наявність сильного п'єзоефекту. Ця особливість даного напівпровідника використовується в різноманітних акустoeлектричних пристроях: посилювачах ультразвуку, детекторах, тензодатчиках і т.ін. [17–19].

Нелегований оксид цинку має провідність n -типу з концентрацією носіїв струму $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та рухливістю електронів $\mu_n = 120 - 440 \text{ см}^2/\text{Вс}$, яка залежить від методу отримання матеріалу. Електронний тип провідності обумовлюється наявністю власних точкових дефектів (ТД), таких як вакансії кисню (V_O), які відіграють роль глибоких донорних центрів, міжвузлового цинку (Zn_i) та антиструктурного дефекту цинк у вузлі кисню (Zn_O), які формують мілкі донорні рівні. Крім того, на поверхні ZnO завжди присутні атоми водню, які вбудовуються в кристалічну структуру оксиду цинку та утворюють дефекти вигляду H_i та H_o , що приводить до збільшення концентрації донорів у матеріалі [3–5,15,16,18].

Висока енергія зв'язку екситонів ZnO (60 меВ) приводить до інтенсивної екситонної емісії світла на краю ЗЗ матеріалу навіть при кімнатній температурі, оскільки це значення в 2,4 рази більше ніж значення теплової енергії при кімнатній температурі ($kT = 26 \text{ меВ}$). За рахунок цього використання ZnO потенційно відкриває шлях для створення ефективних лазерних випромінювачів на основі даного ефекту [3,4,6].

Значення ширини ЗЗ є найбільш важливим чинником, який обумовлює використання напівпровідникового матеріалу в тому чи іншому приладі. Велика ширина ЗЗ ($E_g = 3,37 \text{ еВ}$) та високі значення рухливості електронів роблять ZnO дуже привабливим для створення оптоелектронних приладів, таких як світловипромінюючі діоди, прилади електролюмінесценції, плоскі дисплеї, датчики, лазери фільтри випромінювання вузької частини спектра, тощо [15,16,18].

Завдяки досить великій ширині ЗЗ, оксид цинку є ефективним поглиначем ультрафіолетового випромінювання (УФ). Тому цей напівпровідник є ідеальним матеріалом для створення на його основі захисних покриттів, що на сьогоднішній день є особливо актуальним. Це пов'язано з тим, що дія УФ випромінювання може призвести до таких серйозних наслідків як рак шкіри, сонячні опіки, фотостаріння і ін. З появою озонових дір у атмосфері Землі вплив ультрафіолетового випромінювання значно посилюється. Тому особлива увага вчених приділяється створенню захисту від негативної дії УФ випромінювання [20].

Легування оксиду цинку ізовалентним аніонним заміщенням кисню S, Se, Te, Mn дає можливість контрольованої зміни ширини ЗЗ матеріалу в широкому діапазоні енергій. Це дозволяє змінювати спектр рекомбінаційного випромінювання та фоточутливість приладів на основі твердих розчинів [1–3].

1.3 Методи отримання плівок ZnO

На сьогоднішній день існує велика кількість методів отримання плівок оксиду цинку: електроосадження [21], магнетронне розпилення [22], молекулярно–променева епітаксія [23], імпульсне лазерне осадження [24], метод хімічного осадження з газової фази [25], хімічне осадження з водного розчину [26–28], спрей–піроліз [29], золь–гель метод [20,30] тощо.

Основною перевагою молекулярно–променевої епітаксії є точний контроль параметрів осадження та можливість отримання монокристалів оксиду цинку [23]. Досить розповсюдженим методом, що використовується в промисловості для одержання плівок оксиду цинку є магнетронне розпилення [22,31]. Так, у роботі [32] для створення гетероструктур на базі оксиду цинку

використовувалося високочастотне магнетронне розпилення, яке дозволяє отримувати плівки з контрольованим стехіометричним складом.

Особливістю ZnO є можливість вирощування плівок з різною морфологією за допомогою декількох дешевих низькотемпературних хімічних методів. На сьогоднішній день існує велика кількість робіт, присвячених отриманню шарів оксиду цинку, шляхом осадження з розчинів. Ці методи можна поділити на гідротермальні, сольвотермальні та електроосадження. При електроосадженні, як правило, використовуються ті ж хімічні реагенти, що і для гідротермального та сольвотермального методів. Але цей метод, за рахунок наявності електричного поля під час осадження, забезпечує більш високі швидкості осадження тонких шарів [15,16].

Останнім часом велика увага приділяється хімічним методам отримання плівок оксиду цинку, а саме золь–гель методу [20,30], спреї–піролізу [29] та методу хімічного осадження з розчину [26–28].

Золь–гель метод широко використовується для осадження тонких плівок ZnO завдяки можливості отримання структур з атомною та молекулярною однорідністю, низькій температурі кристалізації та використанні дешевих реагентів для синтезу. Одним з недоліків цього методів є застосування як вихідного реагенту метанолу, який є досить токсичним [20].

В порівнянні з іншими методами хімічне осадження з розчинів є одним з найбільш перспективніших методів синтезу плівок ZnO завдяки своїй простоті, економічності та можливості отримувати конденсати на різних типах підкладок великої площі, включаючи гнучкі. Більш того процес осадження не потребує підтримання високих температур та тиску. При цьому виникає можливість отримання плівок з нанокристалічною структурою, наноточок, нанодротів та ін. [26–28].

1.4 Структурні, електричні та оптичні характеристики плівок ZnO нанесених методом спреї–піролізу

На наш час існує велика кількість робіт, присвячених вивченню властивостей плівок оксиду цинку, нанесених шляхом осадження з розчинів [20,33–35]. Ці методи можна поділити на гідротермальні, в яких як розчинник виступає вода; сольвотермальні – де як розчинника виступають інші хімічні реагенти та електроосадження.

Серед методів отримання тонких плівок та наноструктур ZnO особлива увага приділяється хімічному осадженню з водного розчину. Основними перевагами даного методу являються простота, економічність, осадження при низьких температурах та атмосферному тиску, можливість отримання плівок великої площі на підкладках різної форми та з різного матеріалу.

Метод хімічного осадження використовується для осадження цілого ряду халькогенідних напівпровідників таких як сульфід кадмію, селенід кадмію, сульфід цинку, оксид цинку, та ін.

Для осадження плівок халькогенідних напівпровідників підкладки занурюються у розчин з прекурсорами, нагрітий до необхідної температури.

Для отримання плівок оксиду цинку як джерело цинку використовуються солі цинку та буферні і комплексні агенти. Більшість реакцій, які проходять під час процесу хімічного осадження відбуваються в лужних розчинах. Тому для запобігання утворенню гідроксидів в розчин додаються комплексні агенти, які зменшують концентрацію вільних іонів та перешкоджають швидкому утворенню осаду.

Ще одним перспективним методом отримання плівок напівпровідників, що привертає увагу дослідників, є метод спреї–піролізу. Даний метод є дуже простим, відносно дешевим (не вимагає дорогого обладнання) та ефективним способом нанесення плівок напівпровідникових сполук великої площі із

контрольованими властивостями. Крім того, ця техніка може бути використана для отримання суцільних, пористих плівок, мультишарових структур і навіть порошкової продукції.

В загальному випадку система для спреї-піролізу складається з розпилювача, об'єму з розчином прекурсорів, нагрівача підкладки та температурного контролера. Для диспергування початкового прекурсору використовують наступні види розпилювачів: повітряні диспергатори (тут розчин під дією повітряного потоку направляється до сопла, де і відбувається диспергація розчину), ультразвукові розпилювачі (під дією ультразвуку на поверхні розчину утворюються хвилі, які приводять до його диспергування), електростатичні диспергатори (розчин диспергується за рахунок дії електричного поля).

При нанесенні тонких плівок методом спреї-піролізу, відбувається розпилення розчинів солей металів на нагріту підкладку (рис. 1.5). При цьому дисперговані частинки прекурсору при наближенні до поверхні нагрітої підкладки піддаються термічному розкладанню; частина продуктів реакції в подальшому випаровується з утворенням плівки. Після того, як дисперговані частинки потрапляють на поверхню підкладки, внаслідок контакту з нею вони змінюють свою форму з типової кульової на еліпсоїдну. Розміри та форма таких еліпсоїдних частинок залежать від їх об'єму, швидкості потоку газу носія та температури підкладки. Плівка, зазвичай, утворюється в результаті перекривання еліпсоїдними частинок солей металів, що долетіли до поверхні підкладки.

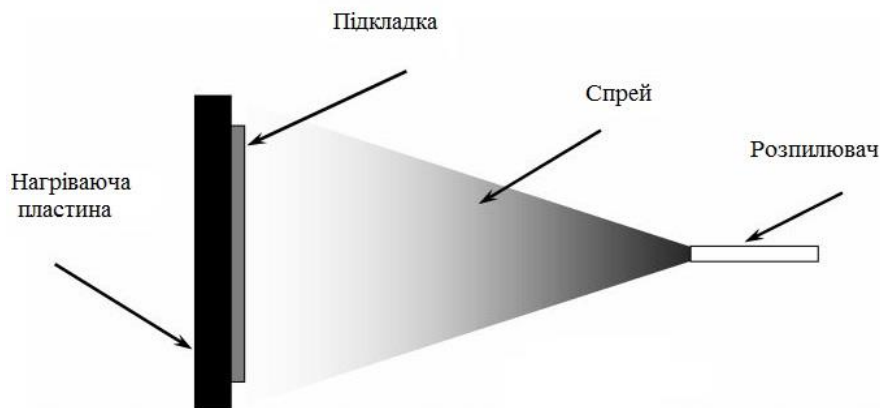


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення процесу спреї-піролізу прекурсора

В процесі спреї-піролізу відбувається ряд процесів. Найбільш важливими з них є генерація аерозолу та його транспорт до підкладки, випаровування розчинників та розклад прекурсорів. На всі вище зазначені процеси, окрім генерації аерозолу, найбільший вплив здійснює температура поверхні підкладки. В результаті, температура підкладки є головним параметром, який визначає морфологію плівки та її основні властивості. Зі збільшенням цієї температури, морфологія плівки може змінюватися від несучільної до пористої і нарешті суцільного шару.

Техніка спреї-піролізу широко використовується для створення функціональних шарів СЕ великої площі. Так у [15] за допомогою даного методу були створені поглинаючі шари фотоперетворювачів на основі напівпровідникового матеріалу $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. У роботах [15,16] цим методом створені прозорі антивідбивні та струмознімальні шари ZnO . Оскільки оксид цинку не містить в своєму складі рідкісних матеріалів та може бути отриманий за допомогою недорогих методик (зокрема за допомогою методу спреї-піролізу), тому він розглядається як альтернатива традиційним матеріалам прозорих провідних шарів тонкопліткових СЕ – ІТО $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}-(\text{SnO}_2)_{0.1}$ та FTO $(\text{SnO}_2:\text{F})$.

Іншим важливим параметром крім температури підкладки, який впливає на морфологію та властивості тонкоплівкових покриттів є тип розчину прекурсорю. Прекурсором, що найчастіше використовується для отримання тонких плівок оксиду цинку є водний розчин ацетату цинку. Крім цього морфологія поверхні плівок, їх структура та оптичні властивості можуть бути легко змінені шляхом використання різних домішок та концентрації прекурсорю.

У [36] плівки ZnO з найменшим значенням електричного опору були нанесені з водного розчину ацетату цинку $Zn(CH_3CO_2)_2$ при температурі підкладки 763 К. Шари одержані при $T_s=693$ К та 763 К крім цього мали високе значення коефіцієнту пропускання світла ($T=90-95$ %) у видимій ділянці електромагнітного спектру. Авторами відмічається, що це пов'язано зі збільшенням структурної однорідності плівок при збільшенні температури підкладки.

Вплив температури підкладки на структурні, оптичні та електричні властивості тонких плівок оксиду цинку, нанесених методом спреї-піролізу з розчину ацетату цинку, вивчався також у роботі [37]. Оптичні дослідження (FTIR та UV-спектроскопія) показали, що формування тонкопівкового покриття в тій чи іншій формі починається вже при 373 К. Однак, аналіз структури плівок показав, що формування полікристалічного шару відбувається лише при температурах вищих від 473 К. Авторами відмічено, що підвищення температури підкладки до 773 К веде до збільшення розмірів зерен у плівках та підвищення їх якості.

У [38] досліджувався вплив молярної концентрації вихідного розчину на структурні, морфологічні, електричні та оптичні властивості плівок, нанесених при температурі 673 К. Авторами були вибрані такі значення молярної концентрації розчину ацетату цинку: 0,05 М, 0,10 М та 0,15 М. Рентгендифрактометричний аналіз показав, що плівки мали гексагональну

кристалічну структуру з осю текстури [002] та максимальним розміром зерен 77 нм.

Авторами [39] також встановлено, що при збільшенні концентрації розчину ширина ЗЗ матеріалу збільшується від 3,12 еВ до 3,20 еВ.

1.5 Основні властивості та застосування плівок оксиду магнію

Оксид магнію викликає значний інтерес дослідників у зв'язку з можливістю різних прикладних застосувань. Оксид магнію є прямозонним напівпровідником n-типу провідності, крім того він має дуже велике значення ширини забороненої зони в порівнянні з іншими матеріалами ($E_g=7,8$ еВ при кімнатній температурі) [40]. Оксид магнію має ряд властивостей, важливих для функціонування напівпровідникових приладів: високу теплопровідність, низьку діелектричну проникність та діелектричні втрати, високий коефіцієнт пропускання та низький коефіцієнт заломлення світла. Сполука має високу температуру плавлення 3100 К, є стабільною в атмосфері та характеризується великим виходом вторинних електронів при бомбардуванні поверхні іонами [40]. Це обумовлює застосування сполуки як матеріалу захисних екранів рідкокристалічних дисплеяx, надпровідникових приладів, ізолюючих шарів тунельних переходів, а також антивідбивних та буферних шарів сонячних елементів на основі різних поглинаючих шарів, а також як ізоляційного покриття електродів в магніто- та гідродинамічних пристроях, пристроях каталізу, ізолюючих шарів магнітних тунельних переходів, переходів Джозефсона, електродів в пристроях плазмової технології [41–47]. Плівки MgO також можуть бути використані як антивідбивний шар сонячних елементів на основі різних поглинаючих матеріалів.

Оксид магнію має кристалічну структуру типу хлориду натрію, а тому часто застосовується у якості орієнтуючої підкладки для отримання епітаксіальних плівок матеріалів з кубічною ґраткою [48].

На рис. 1.6 представлена кристалічна ґратка MgO. У кубічній структурі атом магнію тетраедрично оточений чотирма атомами кисню і навпаки.

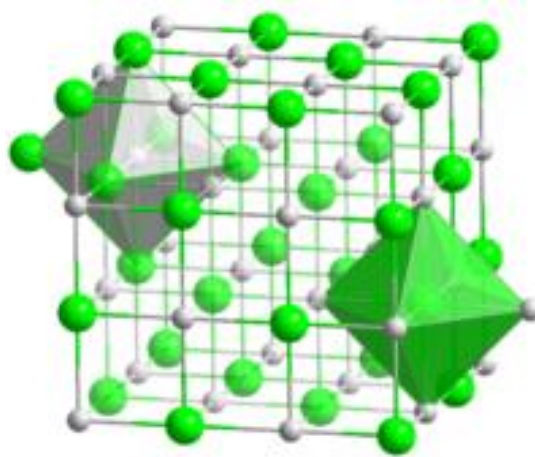


Рисунок 1.6 - Елементарна комірка структури типу кам'яної солі

Для оксиду магнію, як і для більшості напівпровідників групи A_2B_6 , є характерним змішаний іонно-ковалентний тип зв'язку, що пояснює сильні п'єзоелектричні властивості матеріалу. Велика ширина Σ MgO разом з можливістю його легування ізовалентними домішками, наприклад, Zn, для отримання оптимального значення ширини Σ та високі значення рухливості електронів роблять цей напівпровідник дуже привабливим для створення оптоелектронних приладів, таких як світловипромінюючі діоди, приладів електролюмінесценції, плоскі дисплеї, датчики, лазери, прилади для пропускання ультрафіолетового світла, тощо [49,50].

В таблиці 1.4 представлено перелік хімічних сполук та їх концентрації, що звичайно використовуються для осадження плівок MgO методом спреї-піроліза.

Таблиця 1.4 - Реагенти, що використовуються для осадження плівок MgO методом спреї-піролізу

№ п/п	Прекурсор	Концентрація	Т, К	Швидкість	Відпалювання
1	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,5 М	850, 900, 950	0,3 мл/хв	970 К, кисень, 10 хв.
2	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		650-870		
3		0,01 М	670, 720	7,6 мл/год	
4	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$	0,0025 М	670 - 720		
5	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		620		
6	$\text{Mg}(\text{2,4-pentanedionate})_2$	0,2			
	Deionized water	0,02	720		
	Methanol	0,04			
	2-Propanol	0,02			
7	$\text{MgC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		570-820		1270 К
8	$[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	0,15 М	670-870	5 мл/хв	

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Обладнання та методика одержання плівок сполук A_2B_6 у вакуумі

Плівки халькогенідів кадмію та цинку наносилися у вакуумній установці ВУП–5М (ВАТ “Selmi”, м. Суми) при тиску залишкових газів не більше, ніж $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Необхідність отримання шарів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро– і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у квазі замкненому об’ємі. Даний метод дозволяє наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Одночасно можливе отримання конденсатів, близьких за своїм складом до стехіометричних [8,51,52]. Окрім цього, в процесі конденсації в КЗО підтримується досить високий тиск пари компонентів сполук, який суттєво перевищує тиск залишкових газів в вакуумній камері, що сприяє значному зменшенню забруднення плівок атомами цих газів [8].

Схема пристрою, що використовувався для отримання плівок халькогенідів, наведена на рис. 2.1.

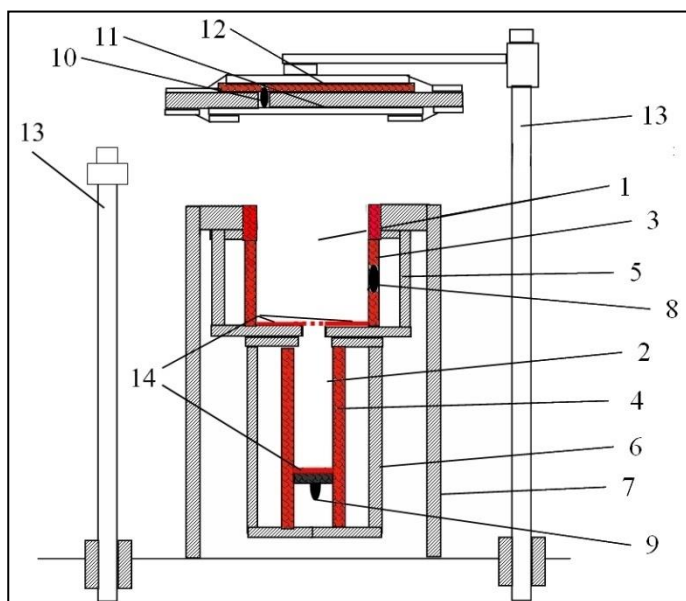


Рисунок 2.1 – Схема пристрою для синтезу плівок CdSe та ZnSe у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівачі стінок; 5-7 – теплові екрани; 8-10 – термометри; 11 – підкладка; 12 – нагрівач підкладки; 13 – штативи; 14 – нагрівальні елементи випарника.

Основним елементом пристрою є керамічний циліндр, який, власне, і виконує роль КЗО, саме в ньому відбувається випарування та конденсація плівок селенідів кадмію та цинку (1, 2). В його нижній частині розташовані випарники (14), які виконані у вигляді вольфрамової або молібденової стрічки. Вибір матеріалу випарника обумовлений високими температурами випаровування шихти халькогенідів. Для забезпечення умов нанесення шарів, близьких до термодинамічної рівноваги, та для запобігання конденсації пари компонентів халькогеніду на стінки, керамічний циліндр огорнутий нагрівальними елементами (3, 4). Температура стінок підібрана таким чином, що конденсація матеріалу на них не відбувається. Для термоізоляції випарника застосовані теплові екрани (5–7). До верхньої частини випарного відсіку притискується тримач з підкладкою (11), всередині якого знаходиться нагрівальний елемент (12). Для забезпечення контролю за температурою випарника та підкладки використовуються хромель–алюмелеві термопари (8–10), сигнал від яких надходить до універсальних мультиметрів типу АРРА, якими і фіксувалися вищезазначені температури. Для підтримання постійної температури підкладки під час нанесення плівок був використаний одноканальний ПД–регулятор «ОВЕН ТРМ–10».

Плівки халькогенідів кадмію і цинку отримувалися за наступних умов: CdSe – $T_e = 973$ К; $T_s = 373–873$ К; час випарування $t = 7–10$ хв; ZnSe – $T_e = 1073$ К; $T_s = 373–973$ К; CdTe – $T_e = 973$ К; $T_s = 373–873$ К; час випарування $t = 10–15$ хв. Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалось у вакуумі. Нанесення плівок халькогенідів кадмію та цинку проводилося на різні типи неорієнтованих підкладок (ситал, скло, скло з нанесеним шаром ІТО).

Час конденсації шарів звичайно становив $t = 5–30$ хв. Він визначався заслінкою (4). Після закінчення процесу конденсації вона встановлювалася між підкладкою та випарником, а всі нагрівачі вимикалися.

2.2 Одержання плівок оксидів методом спреї-піролізу

Для отримання плівок оксиду цинку (магнію) методом спреї-піролізу була використана лабораторна установка схематичне зображення якої наведено на рис. 2.2. Установка складається з нагрівника, за допомогою якого проводиться нагрів стальної пластини із закріпленою підкладкою; термопари для реєстрації значень температури підкладки; розпилювального пістолету, який включає: резервуар для розчину прекурсорів, сопло для диспергування. До цього пістолету підключений компресор, який створює повітряний потік для перенесення диспергованих частинок прекурсору від розпилювача до нагрітої підкладки.

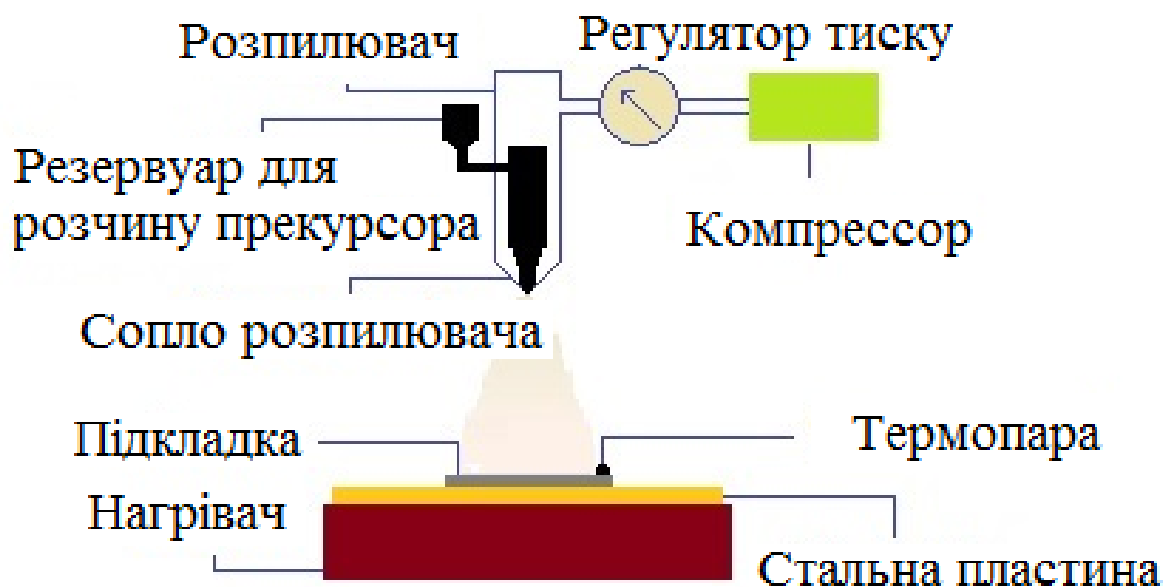


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення експериментальної установки для нанесення плівок ZnO методом спреї-піролізу

Як прекурсор для отримання плівок ZnO було взято розчин дигідрат ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та дистильованої води з концентрацією 0,3

М. Для отримання плівок оксиду магнія, нами був обраний розчин гексагідрат хлориду магнія та дистильованої води з визначеною концентрацією. Для збільшення ступеня розчинності прекурсору до вихідного розчину додавалося декілька крапель HCl. Розпилення отриманого розчину проводилось на скляні підкладки розміром 2,5x2,5 мм, які були очищені за допомогою етанолу. Температура підкладки при цьому змінювалась в діапазоні $T_s = 473\text{--}673$ К. Відстань між соплом та поверхнею підкладки дорівнювала 20 см. Для транспорту диспергованих частинок прекурсору використовувався потік повітря з тиском 0,2 МПа. Швидкість нанесення плівок складала 2 мл/хв при об'ємі розпиленого розчину на один зразок 5 мл. Слід відмітити, що розпилення розчину проводилося циклічно (один розпил в 3 с) для формування плівки без перенасичення прекурсору біля поверхні нагрітої підкладки.

В процесі спреї-піролізу дисперговані частинки прекурсору при наближенні до поверхні нагрітої підкладки піддаються термічному розкладанню, частина продуктів реакції в подальшому випаровується з утворенням плівки оксиду цинку.

2.3 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту

Морфологія поверхні та поперечного перерізу плівок халькогенідних сполук досліджувалася методами скануючої електронної (РЕММА-102). Середній розмір зерен (D) в шарах розраховувався методом Джефріса [53] за формулою: $D = k_0 \sqrt{S_0 / M^{-2} n_z}$, де k_0 – коефіцієнт форми зерна; S_0 – площа ділянки на мікрознімку; M – збільшення; n_z – число зерен на обраній ділянці.

Механізм росту визначався методом фрактографії шляхом знімання поперечного перерізу плівки, за цією ж методикою знаходилася і товщина

отриманих шарів. У випадку дослідження шарів з товщиною $d < (1-1,5)$ мкм для її визначення використовувався інтерференційний мікроскоп МП-4.

2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження плівок були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_{α} випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом-Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку плівок зі сфалеритною структурою – на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [54,55].

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази та a кубічної проводився по положенню $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (2.1)$$

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (2.2)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}, \quad (2.3)$$

де відношення c/a вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$.

В подальшому значення цих сталих уточнювалося з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі–Джея у відповідності з методикою [54,55]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ та $a(c) - \cos^2 \theta$.

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.4)–(2.5) для кожної дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки a та c відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною (a/c , c/a) є мінімальним. Потім з графіків $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки a та c і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення c/a (a/c) використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.4) та (2.5). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки отримані значення a , c та c/a не переставали змінюватися.

2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у плівках досліджених сполук за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та Гауса [54]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [54].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок халькогенідів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків з гексагональною структурою проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200), (101)–(202) та (002)–(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)–(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)–(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21° для площин (002)–(105)).

У випадку плівок з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікрдеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібною згорткою [56]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2 \theta_1 (cB_2 - tB_1)}, \quad (2.5)$$

де $t = \frac{tg^2 \theta_2}{tg^2 \theta_1}$; $c = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$; $\beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$;

θ_1 та θ_2 – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

B , b , β – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: вилучення фону, згладжування, розділення K_α дублету – проводилися з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN.

2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію та цинку проводилися на спектрофотометрі СФ–26 в наступних діапазонах довжин хвиль: CdSe – $\lambda = (300–900)$ нм; ZnSe – $\lambda = (300–600)$ нм; ZnO – $\lambda = (350–800)$ нм. Була використана двопроменева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорої скляної підкладки. Знімалися

спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась приставка ПЗО–2. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [57]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.6)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + \left((1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.7)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.8)$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g селеніду кадмію та цинку нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [57]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.9)$$

де A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі;

$h\nu$ – енергія оптичних квантів.

З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину ЗЗ напівпровідника.

2.7 Методики дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів твердих розчинів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 при кімнатній температурі (297 K). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 514,5$ нм, $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 785$ нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної отриманої плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію.

2.8 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції

Вимірювання спектрів фотолюмінесценції були виконані з використанням стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором з фокальною довжиною $\lambda = 1$ -м. Збудження забезпечувалося твердотільним лазером з довжиною хвилі 457 нм (2,71 eV) та накачкою з використанням CW діоду. При вимірюваннях інтенсивність збудження зменшувалась до 9 Вт/см^2 з використанням нейтральних скляних фільтрів.

Спектри фотолюмінесценції були отримані за допомогою високоефективного фото помножувача з термоелектричним охолодженням, що працював і режимі підрахунку фотонів. Температура зразка могла варіюватися від кімнатної температури (300 K) до температури 3,6 K з використання гелієвого кріостату замкненого циклу.

3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК СПОЛУК A_2B_6 ОТРИМАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

3.1 Структурні характеристики плівок CdSe та ZnSe

Для приладового застосування плівок CdSe та ZnSe, наприклад, в геліоенергетиці чи сенсоричі, важливою є оптимізація їх структурних та оптичних характеристик. З аналізу літературних даних відомо, що морфологія поверхні, структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості і стехіометрія плівок селенідів кадмію та цинку визначається фізико-технологічними умовами їх нанесення. Найбільш суттєвими з них є температури конденсації T_s та випарування T_e . Виходячи з цього, в даному розділі ми будемо досліджувати вплив цих параметрів на основні властивості плівок CdSe та ZnSe, отриманих методом конденсації у КЗО.

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

Механізми росту плівок селенідів кадмію та цинку були ідентичними один до одного. Спочатку відбувалося утворення мілкокристалічного перехідного шару з наступним конусоподібним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно підкладці для плівок ZnSe з кубічною структурою та (002) – для плівок CdSe з гексагональною структурою. Розмір кристалітів у перехідному шарі звичайно складав 0,01-0,02 мкм. Зростання неорієнтованих частинок перехідного шару відбувалося без коалесценції.

Як видно з рис. 3.1, 3.2, середній розмір зерен у досліджуваних плівках визначається фізико-технологічними режимами їх отримання та товщиною. Як у шарах селеніду кадмію, так і плівках селеніду цинку, при зростанні T_s їх середній розмір зростає. Особливо значне збільшення розміру зерна плівок

CdSe спостерігається при $T_s > 573$ К. При цьому, при однакових умовах отримання конденсати ZnSe мають значно менший розмір зерна, ніж CdSe (рис. 3.2). Це може бути обумовлено більш високою температурою плавлення селеніду цинку (1797 К), порівняно з селенідом кадмію (1623 К) та різницею тисків цих сполук при однакових температурах випаровування матеріалу, що приводить до збільшення пересичення пари ZnSe, порівняно з CdSe при подібних умовах конденсації. При температурах конденсації $T_s < 573$ К (CdSe) та $T_s < 773$ К (ZnSe) плівки росли за пошаровим механізмом. Для них була характерною дрібнодисперсна структура, а кристаліти розташовувалися один над одним. Вище наведеної температури, механізм росту змінювався на стовпчастий (рис. 3.1).

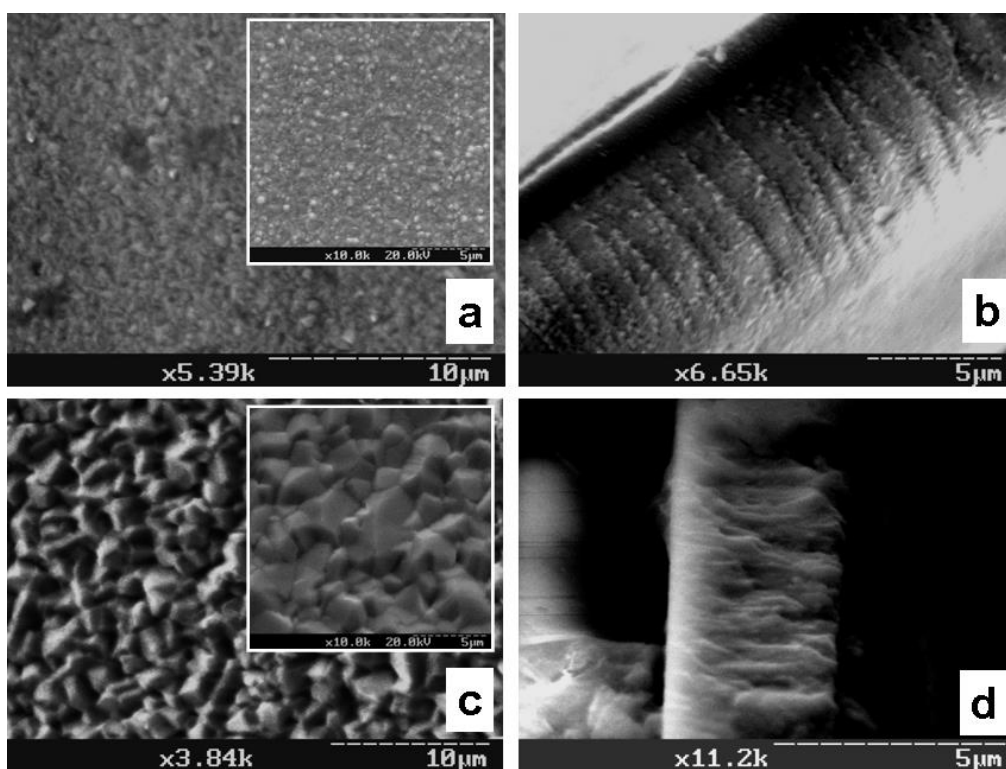


Рисунок 3.1 –Електронно-мікроскопічне зображення поверхні плівок CdSe, отриманих при $T_s = 473$ К, $l = 3.2$ мкм (а); $T_s = 873$ К, $l = 5.8$ мкм (с) та їх фрактограми

Для стовпчастих плівок характерним було суттєве збільшення розміру зерен у їх площині при збільшенні товщини шарів. Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у КЗО та товщиною плівки l . При зростанні температури підкладки і товщини шару, зменшенні ΔT , їх середній розмір в площині плівок зростає. При цьому, для конденсатів, отриманих в однакових умовах, розмір кристалітів визначався також видом матеріалу, що випаровувався. Так, в конденсатах, отриманих при $T_s = 873$ К, він досягав $D = 3-4$ мкм при товщині шарів CdSe $l = 5-6$ мкм. Як вже відмічалось, при однакових умовах конденсації розмір зерен у плівках CdSe був більший, ніж у ZnSe (1 - 1,5 мкм).

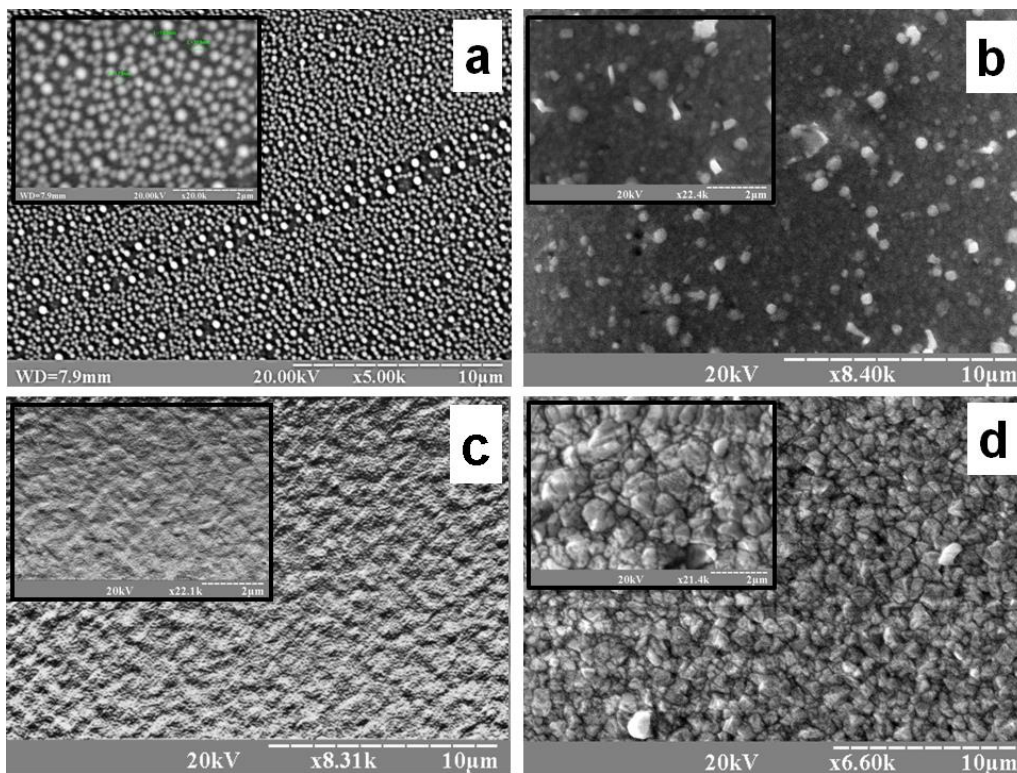


Рисунок 3.2 – Електронно-мікроскопічне зображення поверхні плівок ZnSe, отриманих при T_s , К: 373 (а); 473 (б); 673 (в); 873 (г). Вставки зображення з підвищеним збільшенням

Дуже часто плівки сполук A_2B_6 є двофазними. Перетворення метастабільної фази у стабільну в процесі старіння шарів при цьому призводить до зміни їх оптичних та електрофізичних характеристик, а отже, нестабільності параметрів приладів, створених на їх основі. У зв'язку з цим, для приладового використання потрібно отримувати однофазні плівки халькогенідів стабільної кристалічної модифікації. Фазовий аналіз плівок CdSe та ZnSe проводився дифрактометричним методом.

Дифрактограми від плівок селеніду кадмію і цинку, отриманих при різних температурах підкладки, представлені на рис. 3.3, 3.4. Їх аналіз свідчить про те, що плівки CdSe мають кристалічну структуру типу вюрцит, в свою чергу плівки ZnSe мають структуру типу сфалерит. Як правило, на дифрактограмах реєструвалися відбиття від площин (100), (002), (101), (110), (103), (112), (203), (105), (300), (213) гексагональної фази CdSe та (111), (200), (220), (311), (400), (331), (420) кубічної фази ZnSe. При цьому домінуючими за інтенсивністю у випадку плівок CdSe були піки (002) та (102) (рис. 3.3). Це свідчить про існування в шарах текстури росту, вісь якої є перпендикулярною до цих площин. В плівках же селеніду цинку домінуючим за інтенсивністю було відбиття від кристалографічної площини (111), що можна пояснити присутністю текстури росту [111].

У низькотемпературних конденсатах селеніду кадмію, отриманих при $T_s = (373-473)$ К на межі чутливості приладу при кутах $2\theta \sim 60,90^\circ$ спостерігається додаткова лінія, яка може бути інтерпретована як відбиття від кристалографічної площини (400) кубічної фази (рис. 3.3). Зразки, отримані при більших температурах, мали однофазну вюрцитну структуру.

Поряд із кубічною фазою, в конденсатах селеніду цинку, отриманих при високих температурах ($T_s > 773$ К), в невеликій кількості спостерігалася також і гексагональна фаза (вюрцит). Про це свідчить присутність слабкого відбиття від кристалографічної площини (101) вюрцитної фази на кутах $29,08-29,33^\circ$ (рис. 3.3). Як правило, відносна інтенсивність відповідних

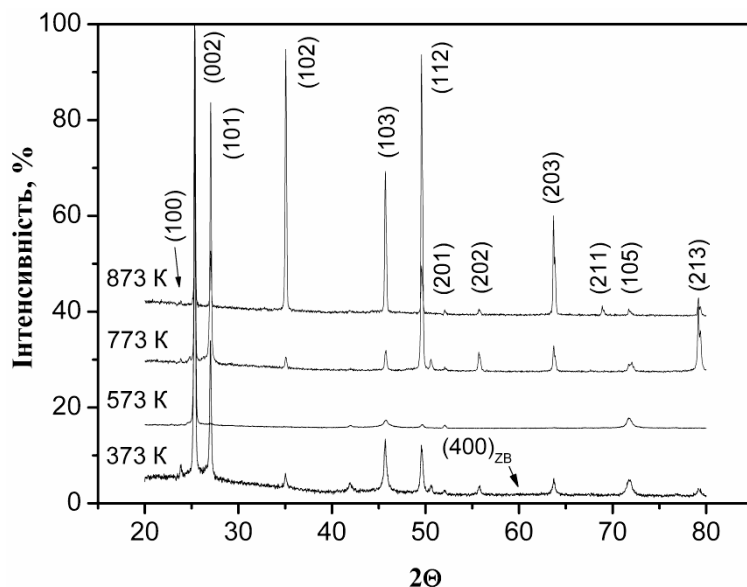


Рисунок 3.3 - Дифрактограми від плівок CdSe отриманих при різних температурах конденсації T_s

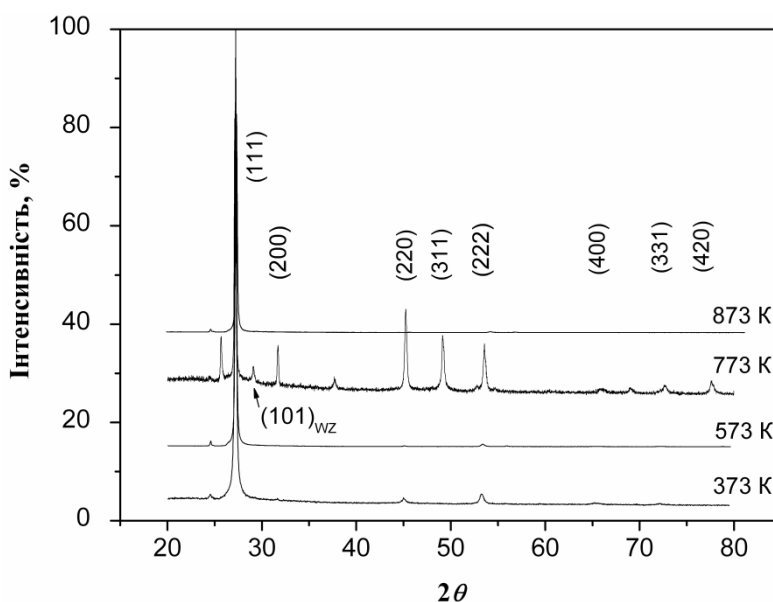


Рисунок 3.4 – Дифрактограми від плівок ZnSe отриманих при різних температурах конденсації T_s

пиків ($I_{(101)W}/I_{(111)ZB}$) на дифрактограмах складала (0,7-3,3) %, вона збільшувалася при підвищенні температури конденсації та зменшенні товщини плівки. Залежність інтенсивності піка від товщини плівки свідчить про переважне розташування виявленої фази на інтерфейсі плівка-підкладка, у мікрористалічному шарі, що формується біля підкладки. Даний висновок

можна також розповсюдити і на плівки CdSe. Отже, плівки ZnSe, нанесені при високих температурах підкладки, є двофазними, вони в основному мають сфалеритну структуру але містять невелику кількість вюрцитної фази.

Оксиди та інші домішкові фази в плівках селенідів кадмію та цинку рентгенодифрактометричним методом виявлені не були.

Всі досліджені плівки двохкомпонентних сполук були високотекстурованими. Розрахунки полюсної густини $C_{(hkl)}$ дозволили виявити у шарах CdSe, нанесених при $T_s \leq 773$ К, аксіальну текстуру росту [002], досконалість якої визначалася режимами одержання плівок та зростала при збільшенні їх товщини. У високотемпературних конденсатах ($T_s \geq 773$ К) ця текстура змінювалася на текстуру [102].

Для кубічної фази плівок ZnSe було підтверджено існування яскраво вираженої аксіальної текстури [111] у всьому діапазоні досліджених температур конденсації. Ця текстура є звичайною для плівок ZnSe зі сфалеритною структурою, отриманих вакуумними методами [58].

Нами проводилося рентгенодифрактометричне визначення періоду ґратки шихти, з якої проводилось випаровування, та плівок CdSe, ZnSe, отриманих при різних режимах конденсації, за допомогою екстраполяційних методів Бредлі - Джея та Нельсона – Рілі.

Аналіз показав що для визначення сталої ґратки c плівок селеніду кадмію найбільш прийнятними є відбиття від кристалографічних площин (002), (103) та (105), в той час як для визначення сталої a - лінії (100), (101), (110), (112), (201), (202), (300) та (213).

Встановлено, що при збільшенні кількості ітерацій спостерігалася тенденція до збільшення параметру кристалічної ґратки матеріалу a та зменшення c і відношення c/a . У подальшому, уточнені значення сталих кристалічної ґратки матеріалу, отримані після першої та п'ятої ітерацій, були використані нами для побудови залежностей $a-T_s$, $c-T_s$ (рис. 3.5). Встановлено,

що експериментальні значення сталої ґратки шихти CdSe ($a = 0,42983$ нм, $c = 0,70116$ нм) добре корелюють з даними, наведеними у довіднику [59] для масивного матеріалу ($a = 0,42990$ нм, $c = 0,70100$ нм).

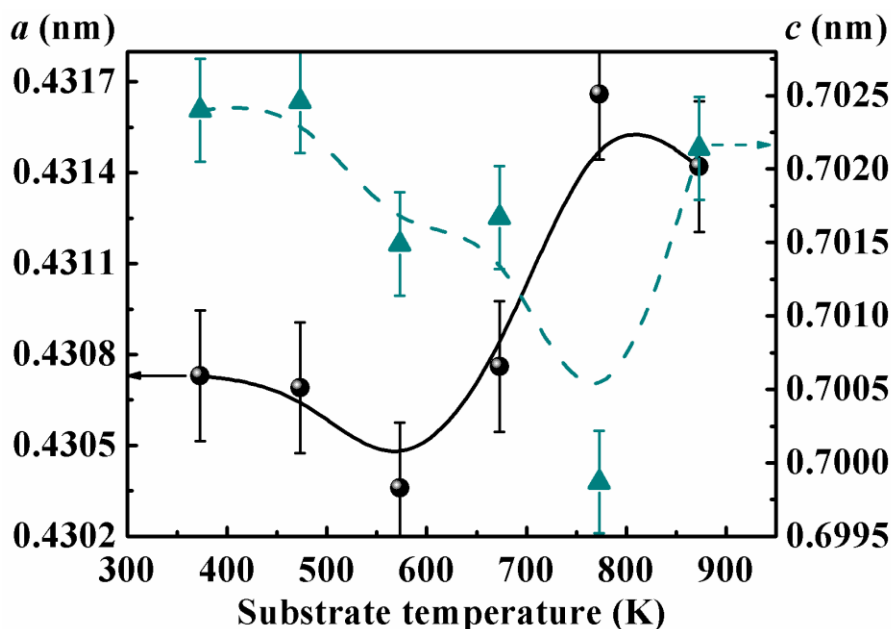


Рисунок 3.5 - Залежність сталі ґратки a та c (а) плівок селеніду кадмію від температури конденсації T_s . Значення, отримані після п'ятої ітерації

Одночасно, параметри ґратки матеріалу плівок ($a = (0,43036 \div 0,43166)$ нм, $c = (0,69987 - 0,70246)$ нм) є дещо більшими, ніж наведені у довіднику. Однак, вони добре корелюють з результатами, отриманими методом Нельсона – Рілі в роботі [60] де плівки нанесені конденсацією у вакуумі ($a = (0,42810 - 0,43040)$ нм; $c = (0,69810 - 0,70200)$ нм). Слід відзначити, що значення a та c , отримані нами, завдяки використанню методу ітерацій, є більш точними, ніж наведені у роботі [61]. Нажаль, в роботах, де плівки CdSe наносилися методом, технологічно близьким до нашого, період ґратки матеріалу не визначався.

В результаті досліджень було встановлено, що кубічна фаза шихти ZnSe має період ґратки, який дорівнює $a=0,56661$ нм. При зміні температури конденсації період ґратки сфалеритної фази плівок змінювався в інтервалі $a=(0,56557 \div 0,56864)$ нм (рис. 3.6). Ці результати добре корелюють з даними,

наведеними у JCPDS для масивного матеріалу $a=0,56688$ нм [59], та експериментальними даними $a=(0,566\pm 0,571)$ нм, отриманими за лінією (111) для плівок, нанесених у КЗО [62]. Як видно з рис. 3.6, залежність сталої ґратки від температури конденсації має складний характер. Це може бути викликане зміною стехіометрії сполуки, внаслідок її неконгруентного випаровування.

За лінією (101) нами був розрахований період ґратки гексагональної фази плівок ZnSe, яка була присутня в високотемпературних зразках. Ці значення лежать в інтервалі $a = (0,3975 - 0,3982)$ нм та $c = (0,6503 - 0,3982)$ нм для плівок, отриманих при різних температурах нанесення. Важливо зазначити, що отримані значення є дещо меншими за дані, приведені в JCPDS ($a = 0,4003$ нм; $c = 0,6540$ нм) для гексагональної фази ZnSe [59]. Близкість значень отриманих та довідникових даних свідчить про те, що рефлекси, які спостерігалися на дифрактограмах, дійсно належать гексагональній фазі.

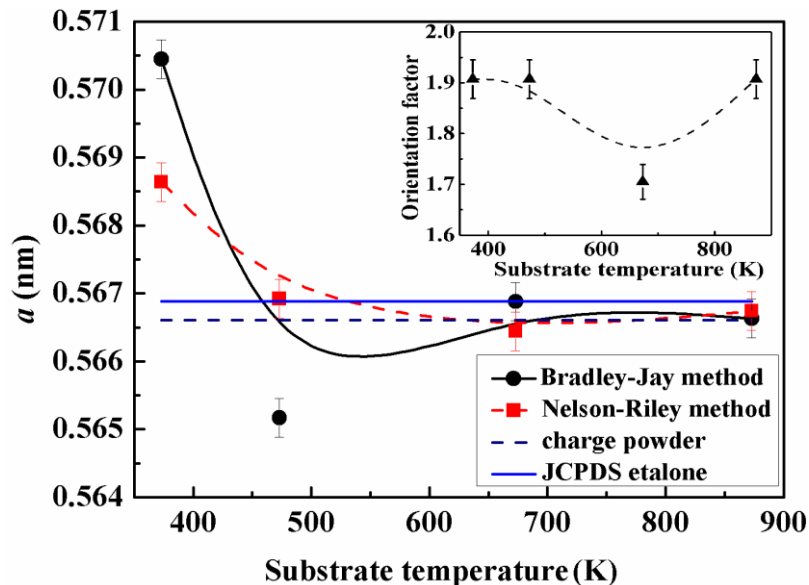


Рисунок 3.6 - Залежність сталої ґратки плівок ZnSe від температури конденсації

Визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікродеформацій ε у конденсатах CdSe проводилося за фізичним уширенням дифракційних піків (100)-(200), (101)-(202) та (002)-(105), гексагональної фази. Це дозволило у

подальшому визначити розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)-(105)) та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)-(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств площин, паралельних одна одній, іноді вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21° для (002)-(105)).

Результати розрахунків з використанням методу згортки та виразів (2.6) і (2.7) систематизовані у табл. 3.1, та наведені на рис. 3.7. Розміри ОКР та значення мікродеформацій, отримані з цих співвідношень, у більшості випадків є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій Коші та Гауса, і добре з ними корелюють. Це свідчить про достовірність результатів, отриманих із аналізу розширення рентгенівських

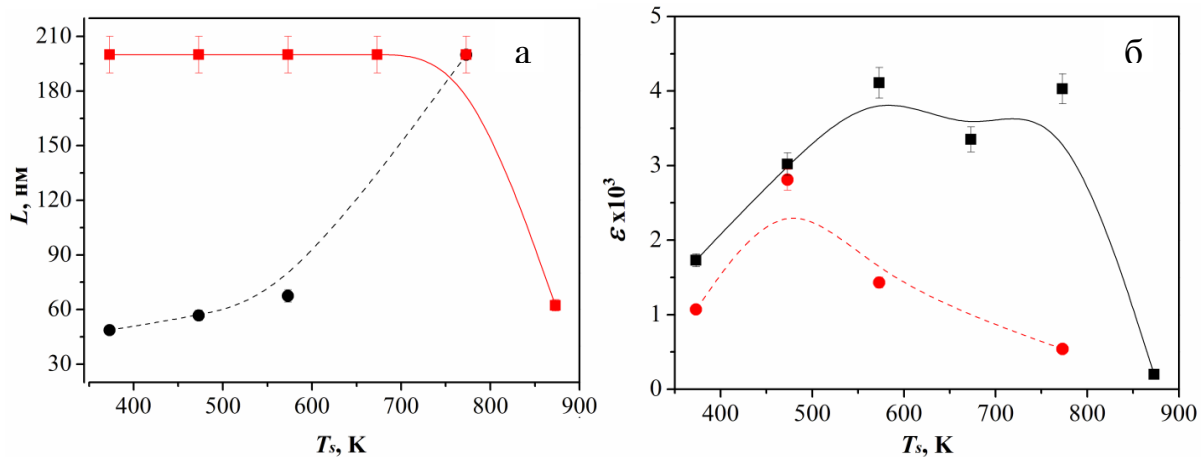


Рисунок 3.7 - Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР (а) та рівень мікродеформації (б) плівок CdSe. Використана апроксимація рентгенівських ліній потрібною згорткою

ліній. У подальшому нами обговорюються результати, отримані методом потрібної згортки, як більш точні (похибка визначення L , ϵ складала 11-16%).

Як видно з таблиці 3.1, ОКР в плівках CdSe мають витягнуту у напрямі кристалографічної осі c форму, близьку до циліндричної. Висота цих циліндрів $L_{(002)} \sim 200$ нм (більші значення є нефізичними) у низькотемпературних конденсатах ($T_s = 373$ К), у декілька разів перевищує їх діаметр $L_{(100)} \sim 49$ нм.

При підвищенні температури конденсації діаметр циліндрів збільшується, досягаючи $L_{(100)} = 200$ нм у плівках, нанесених при ($T_s = 773$ К). Одночасно, висота циліндрів зменшується у конденсатах, отриманих в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних (при $T_s = 873$ К, $L_{(002)} \sim 62$ нм). Це може бути обумовлене утворенням у таких шарах ДП за аналогією до плівок ZnS [63].

Рівень мікрдеформацій в плівках CdSe суттєво залежить від напрямку їх вимірювання. Так, мікрдеформації в напрямі, паралельному кристалографічній осі c ($\varepsilon_{(002)} = (1,73-4,11) \cdot 10^{-3}$), в основному були у 2-3 рази більшими, ніж у напрямі, перпендикулярному цій осі ($\varepsilon_{(100)} = (0,54-2,81) \cdot 10^{-3}$). При цьому залежність $\varepsilon - T_s$ у обох напрямках була подібною.

Таблиця 3.1 - Субструктурні властивості плівок CdSe

T_s , К	(hkl)	L , нм			$\varepsilon 10^3$		
		апроксимація		потрійна згортка	апроксимація		потрійна згортка
		Гаус	Коші		Гаус	Коші	
шихта	(100)-(200)	57,9	72,5	59,9	1,69	0,82	1,35
	(101)-(202)	41,6	39,9	41,6	0,87	0,52	0,62
	(002)-(105)	52,2	49,2	52,0	0,69	0,51	0,51
373	(100)-(200)	47,9	55,2	48,7	1,41	0,48	1,07
	(101)-(202)	76,6	154,8	93,2	2,87	2,30	2,58
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,76	3,58	1,73
473	(100)-(200)	50,1	82,3	56,8	3,19	2,41	2,81
	(101)-(202)	68,3	75,2	69,0	1,84	0,89	1,26
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,15	2,90	3,02
573	(100)-(200)	67,6	64,1	67,5	1,51	1,84	1,43
	(101)-(202)	36,3	50,7	38,0	2,19	3,37	2,80
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,85	3,94	4,11
673	(100)-(200)	–	–	–	–	–	–
	(101)-(202)	49,7	88,9	57,9	3,47	2,74	3,09

	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,36	3,09	3,35
773	(100)-(200)	>200	>200	>200	0,49	0,30	0,54
	(101)-(202)	55,5	59,4	48,1	0,28	0,12	0,46
	(002)-(105)	>200	>200	>200	3,66	3,06	4,03
873	(100)-(200)	–	–	–	–	–	–
	(101)-(202)	66,9	80,7	71,3	0,28	0,21	0,24
	(002)-(105)	62,2	64,5	62,3	0,37	0,12	0,20

Величина мікродеформацій при збільшенні температури підкладки спочатку зростала, а потім швидко спадала у високотемпературних конденсатах.

Отримані нами значення розмірів ОКР $L_{(hhh)} = 38-200$ нм є більшими за наведені у роботах [64–67], де досліджувалися плівки CdSe, осаджені методами термічного випаровування та гарячої стінки. Так, автори [65] спостерігали зростання розмірів ОКР $L_{(hkl)}$ від 27 до 35 нм при збільшенні температури підкладки від 473 до 623 К. Одночасно в [64] спостерігалось зростання $L_{(hkl)}$ від 26 нм до 42 нм, при збільшенні товщини плівок CdSe ($T_s = 400$ К) від 200 до 2000 нм. Рівень мікродеформацій у шарах селеніду кадмію, отриманих авторами [68] вакуумним випаровуванням при $T_s = 493$ К, складав $\varepsilon = 5,3 \cdot 10^{-3}$, а авторами [66] – $\varepsilon = (2,63-6,52) \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 473-623$ К). Як і у нашому випадку, рівень мікродеформацій знижувався при зростанні температури підкладки [66]. Легко помітити, що рівень мікродеформацій в плівках, отриманих нами, є меншим, ніж у роботах [64–67].

Необхідно відмітити, що значення розмірів ОКР, наведені у роботах [68–70] є завищеними, а значення рівня мікродеформацій – заниженими, оскільки автори не розділяли вклади у розширення дифракційних ліній внаслідок малих розмірів ОКР та присутності мікродеформацій. Таким чином, результати досліджень субструктури плівок CdSe, наведені у даній роботі, свідчать про їх

більшу структурну досконалість порівняно з шарами, отриманими методом термічного випаровування та гарячої стінки в [68,70].

Аналогічні дослідження особливостей субструктури плівок селеніду цинку були проведені нами за уширенням дифракційних піків (111)-(222) кубічної фази. Вважалося, що фізичне уширення ліній обумовлено як дисперсністю субзерен, так і присутністю мікродеформацій, що дозволило визначити розміри ОКР та рівень мікродеформацій.

Відповідно, результати розрахунків L та ε систематизовані у табл.3.2. Як видно з таблиці, значення параметрів субструктури плівок ZnSe, одержані з використанням різних апроксимацій, також добре корелюють між собою, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність отриманих результатів.

Таблиця 3.2 - Субструктурні характеристики плівок ZnSe

T_s, K	L, nm			$\varepsilon \cdot 10^3$			$\sigma, 10^8 Pa$	$\rho_L \cdot 10^{-14} \text{ лін/м}^2$	$\rho_\varepsilon \cdot 10^{-14} \text{ лін/м}^2$	$\rho_{L\varepsilon} \cdot 10^{-14} \text{ лін/м}^2$
	апроксим.		Згортка	апроксим.		згортка				
	Гаус	Коші		Гаус	Коші					
Шихта	55,5	65,8	70,1	1,26	0,45	1,27	1,05	6,10	0,63	1,50
373	48,6	54,8	40,9	3,61	1,53	0,55	0,46	18,00	0,12	1,10
473	42,3	65,9	39,7	3,35	2,85	1,12	0,93	19,00	0,05	0,71
573	39,7	85,3	63,8	2,34	1,92	2,04	1,69	7,40	1,60	2,60
673	50,9	122,6	76,0	2,45	2,03	1,88	1,56	5,20	1,40	2,00
773	96,6	193,8	88,8	2,49	1,96	2,32	1,93	3,80	2,10	2,10
873	37,1	44,7	76,5	1,19	1,02	1,39	1,15	5,10	0,76	1,50
973	59,2	89,6	64,4	2,29	1,52	1,94	1,61	7,20	1,50	2,40

Залежності розмірів ОКР в напрямі, перпендикулярному атомним площинам (111), та рівня мікродеформацій у цьому ж напрямі, отриманих з використанням трьох різних апроксимацій, від температури підкладки, наведені на рис. 3.8.

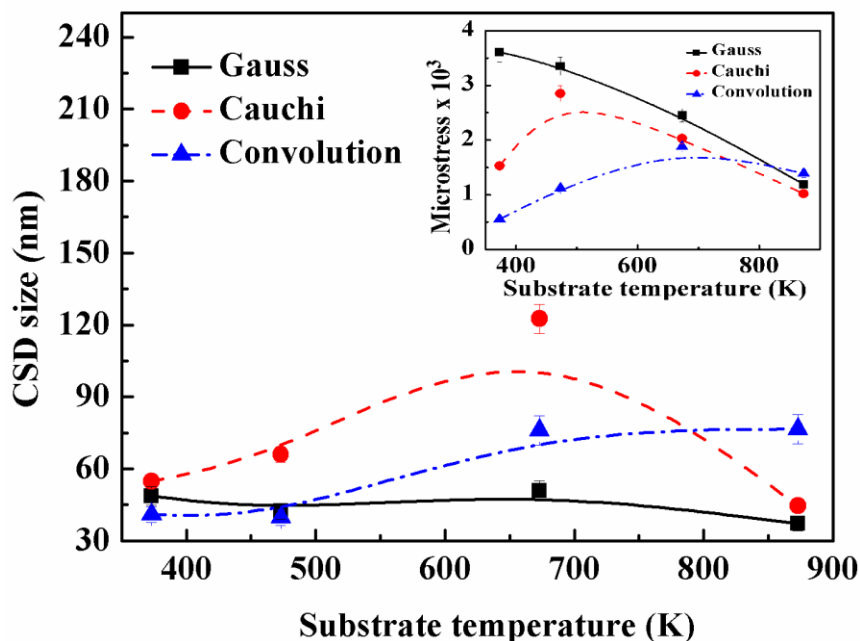


Рисунок 3.8 - Залежності розміру ОКР та рівня мікродеформацій (на вставці) від температури конденсації плівок селеніду цинку

Оскільки значення параметрів субструктури плівок ZnSe, визначені із потрійної згортки, є найбільш точними та близькими до реальних, подальше обговорення результатів будемо проводити за ними. Однак, необхідно зазначити, що загальні закономірності зміни L , ε від T_s були подібними при використанні трьох методів визначення параметрів субструктури плівок.

Встановлено, що мікронапруження у зразках змінюються в інтервалі $\sigma = 46-193$ МПа. Максимальні значення $\sigma = 193$ МПа виявилися суттєво меншими за величиною, ніж виявлені рентгенівським методом за різницею періодів ґратки у плівках та масивному матеріалі у [71] ($\sigma = 870$ МПа) у конденсатах ZnSe, нанесених методом КЗО при $T_s = 473-623$ К. Слід відзначити, що метод визначення σ авторами [72] є сумнівним, оскільки не враховує зміну періоду ґратки плівок за рахунок зміни їх стехіометрії, включення домішок та ін.

Розмір ОКР у досліджених нами плівках ($L = 40-89$ нм) був більший від знайденого у [62] за уширенням рентгенівської лінії (111) ($L = 2,95-47,55$) у шарах різної товщини ($d = 0,13-0,85$), нанесених методом КЗО при $T_s = 573$ К.

Слід також відзначити, що отримані у [62] значення L є завищеними, оскільки автори вважали, що уширення рентгенівських ліній обумовлено тільки дисперсністю мікроструктури плівок. Таким чином, результати досліджень субструктури плівок ZnSe свідчать про їх більшу структурну досконалість, порівняно з конденсатами, отриманими методом КЗО іншими авторами.

3.2. Оптичні характеристики плівок CdSe та ZnSe

Типові спектри пропускання плівок селеніду кадмію та цинку, отриманих на скляних підкладках при різних умовах осадження, наведені на рис. 3.9.

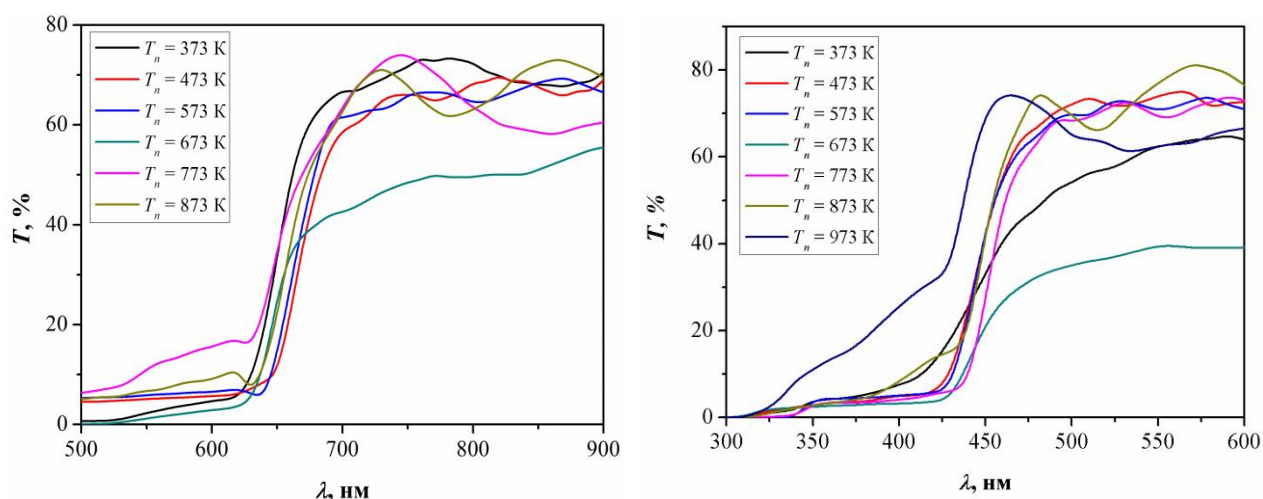


Рисунок 3.9 – Спектри пропускання плівок селеніду кадмію (а) та цинку (б), отриманих при різних режимах конденсації

З цього рисунка видно, що в обох випадках, при довжинах хвилі більших тих, що відповідають краю полоси поглинання матеріалу (червоній межі фотоефекту), яка складає для CdSe $\lambda = 680$ нм; ZnSe – $\lambda = 430$ нм, досліджені плівки мали достатньо високий коефіцієнт пропускання світла. Для CdSe він складав – $T = 65\text{--}70\%$; ZnSe – $T = 75\text{--}85\%$. Різниця значень коефіцієнтів пропускання плівок, отриманих при різних температурах, обумовлена їх

фазовим складом, особливостями структури та субструктури конденсатів. Залежність цих характеристик від температури конденсації T_s експериментально підтверджена в попередньому розділі дисертації. Найбільш високі значення T мали високотемпературні конденсати, отримані в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних, які росли за стовпчастим механізмом росту. Для них була характерною знижена концентрація структурних дефектів, таких як дислокації, ДП та границі зерен.

Як показали вимірювання, товщина плівок селеніду кадмію, що досліджувалися оптичними методами, змінювалась в інтервалі $d = (0,4 - 0,7)$ мкм; селеніду цинку – $d = (0,21 - 0,8)$ мкм. Це привело до того, що як на залежностях $R(\lambda)$, так і на $T(\lambda)$, спостерігалися максимуми і мінімуми інтенсивності, пов'язані з інтерференцією випромінювання у таких шарах. Ці інтерференційні піки свідчать про однорідність досліджених плівок за площею та можуть бути використані для додаткового визначення їх товщини.

На рис. 3.10 наведені типові спектри відбиття досліджених плівок.

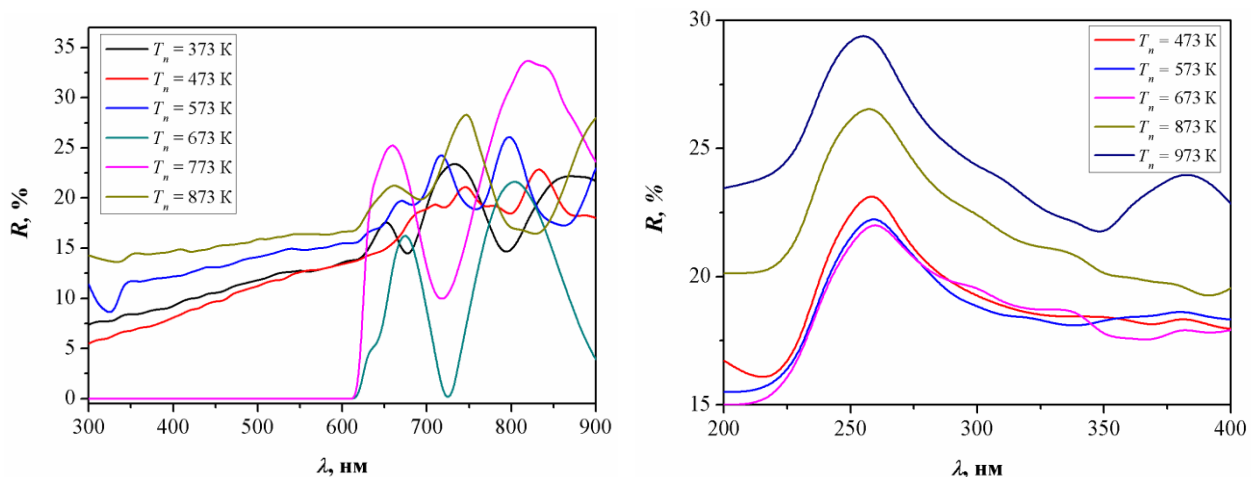


Рисунок 3.10 – Спектри відбивання світла від плівок селеніду кадмію (а) та цинку (б)

Коефіцієнт відбивання від плівок CdSe сягав значення $R = 34\%$, ZnSe – $R = 28\%$. Зі збільшенням температури підкладки коефіцієнт відбивання дещо

зменшувався, що можна пояснити наявністю пірамідального рельєфу поверхні високотемпературних конденсатів. У плівках селеніду кадмію з малою товщиною ($T_s > 573$ К) з'являються яскраво виражені максимуми та мінімуми інтенсивності, які пов'язані з явищем інтерференції випромінювання в досліджуваних шарах. Дані піки, які в меншій ступені також присутні і в плівках селеніду цинку, свідчать про однорідність шарів за своєю площею.

Низьке значення R у широкому інтервалі довжин хвиль свідчить про перспективність використання плівок селеніду цинку як антивідбивного покриття СЕ, в той час як високе значення T – як оптичного вікна таких елементів.

Як активних поглинаючих шарів СЕ в наш час широко використовуються плівки CdSe, тому поглинальні властивості даної сполуки необхідно розглянути більш поглиблено. Спектри поглинання плівок селеніду кадмію приведені на рис. 3.11.

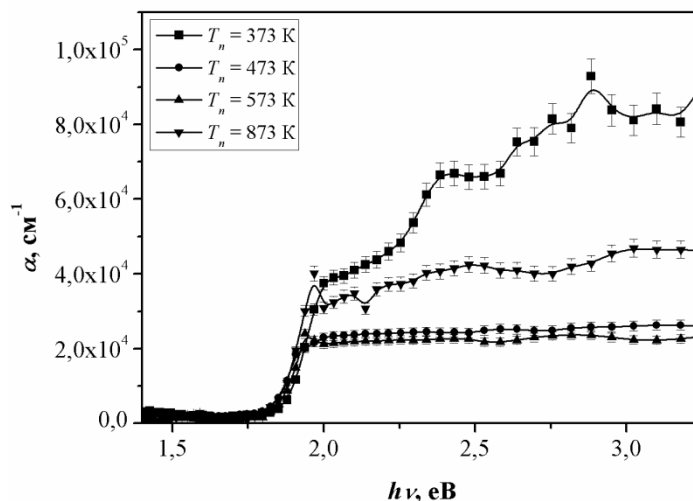


Рисунок 3.11 – Спектр поглинання плівок CdSe, отриманих при різних температурах підкладки.

В результаті проведених розрахунків, коефіцієнт поглинання даних плівок в області енергій випромінювання, більших за оптичну ширину забороненої

зони, досягає значення $\alpha = (2 \times 10^4 - 9 \times 10^4) \text{ см}^{-1}$. Одержані результати свідчать про те, що даний матеріал має здатність поглинати значну кількість падаючого на нього світлового випромінювання. Залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для плівок CdSe та ZnSe наведені на рис. 3.12.

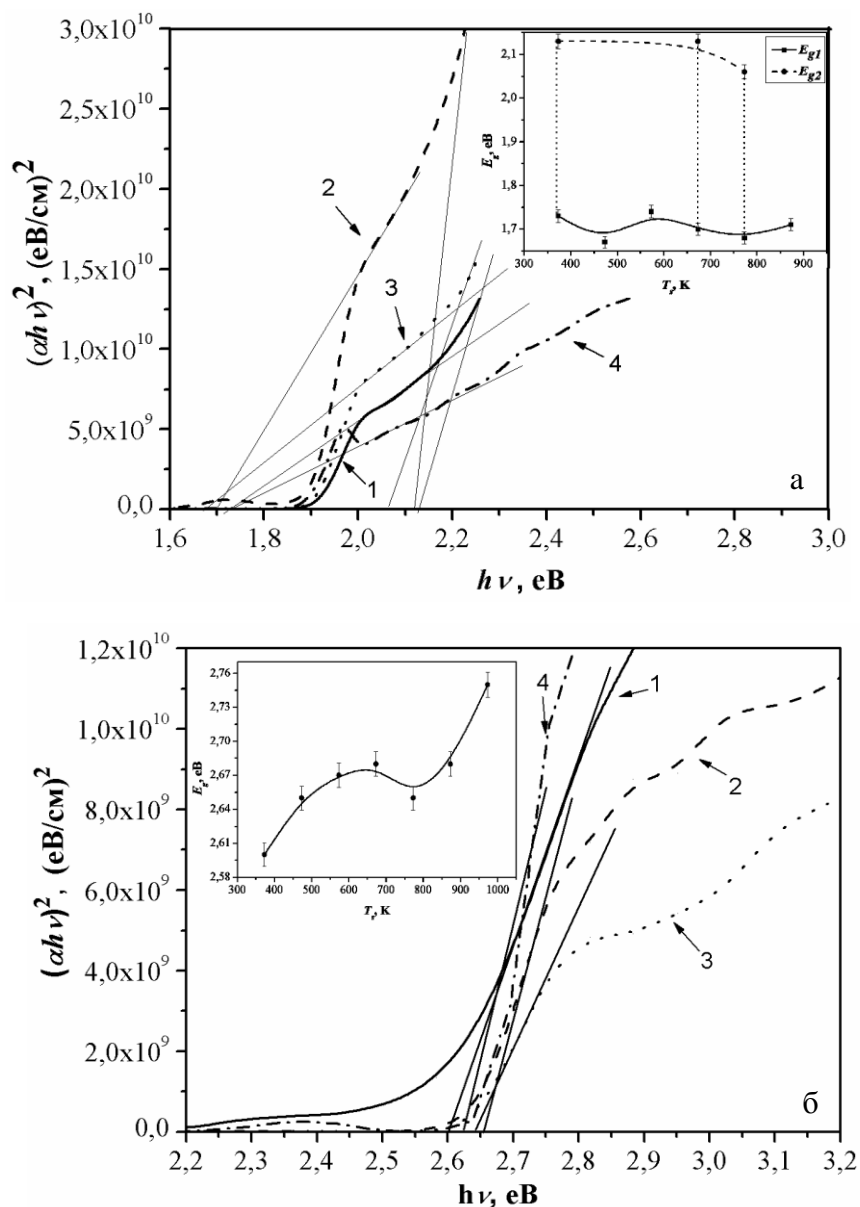


Рисунок 3.12 – $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ залежності плівок CdSe (а) та ZnSe (б), отриманих при $T_e = 973 \text{ K}$ (CdSe); 1073 K (ZnSe), та різних T_s , K: 1 – 373; 2 – 673; 3 – 773; 4 – 873. На вкладках приведені залежності оптичної ширини λ_3 від температури підкладки T_s .

Як видно з рис. 3.12 а, на залежностях $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ у більшості випадків спостерігаються дві лінійні ділянки, екстраполяція яких дозволяє отримати два різних значення енергій. Менші значення $E_{g1}=(1,67-1,74)$ еВ відповідають ширині забороненої зони матеріалу. Ці значення добре корелюють з шириною забороненої зони об'ємних монокристалів CdSe.

Згідно з [1–5] при кімнатній температурі їх $E_{g1}=1,71$ еВ, коли $E \perp c$, і $E_{g1}=1,73$ еВ, коли $E \parallel c$. Отримані значення ширини забороненої зони плівкових конденсатів $E_{g1}=(1,73-1,74)$ еВ свідчать про присутність в таких шарах яскраво вираженої текстури, при якій вісь c кристалічної ґратки є перпендикулярною до підкладки. Це підтверджується рентгендифрактометричними дослідженнями плівок, які виявляють текстуру росту [002].

Дещо нижчі значення ширини забороненої зони плівкових конденсатів $E_{g1}=(1,68-1,71)$ еВ, нанесених вакуумним випаровуванням, були отримані в [73].

В роботі [74] автори дослідили зміну ширини забороненої зони плівок CdSe, отриманих методом гарячої стінки при температурі підкладки $T_s=400$ К, в залежності від їх товщини. Було встановлено, що при збільшенні d від 350 нм до 1800 нм E_{g1} зменшувалась від 1,69 до 1,61 еВ. Ці значення енергій також є дещо меншими, ніж знайдені нами. Більш низькі, порівняно з масивними монокристалами, значення E_{g1} можуть бути обумовлені великою кількістю дефектів у плівках.

Більші значення енергій, отримані з графіків $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, $E_{g2}=(2,06-2,13)$ еВ, на нашу думку, відповідають переходам носіїв заряду, збуджених світлом, між зоною провідності та, відщепленою в наслідок спин–орбітальної взаємодії, нижньою валентною зоною матеріалу (точка Γ_7 на зонній діаграмі). Дійсно, якщо врахувати що у сполуці енергія спин–орбітальної взаємодії $\Delta_0=0,404$ еВ, легко отримати, що енергетичний зазор $E_{g2} = E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8)$ для масивних кристалів з гексагональною структурою та різних їх орієнтацій відносно

напрямку падіння світла буде складати $E_{g2}=(2,11-2,13)$ еВ. Ці значення дуже добре співпадають з отриманими експериментально. Слід зазначити, що подібні переходи спостерігалися у роботі [75], де для плівкових зразків, нанесених термічним випаровуванням, були отримані енергії $E_{g2}=(1,87-2,25)$ еВ. Тут нижнє значення є характерним для щойно нанесених плівок CdSe, а верхнє – для відпалених на повітрі при 673 К.

У випадку з плівками селеніду цинку (рис.3.12 б), залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ були апроксимовані, як правило, за прямою лінією. Енергії, що відповідають точкам перетину цих ліній з віссю абсцис, дозволяють визначити ширину ЗЗ, яка, в залежності від фізико–технологічних умов конденсації, варіювалась в межах $E_g = (2,57-2,75)$ еВ. Точність визначення E_g складала $\pm 0,01$ еВ. Дані результати добре співпадають з наведеними в [75] для плівок, отриманих методом вакуумного випарування (2,58–2,68 еВ), та з довідниковими даними (2,67 еВ) [1–5]. Збільшення ширини ЗЗ плівок ZnSe при зростанні температури конденсації, можна пояснити збільшенням кількості гексагональної фази у плівках ZnSe при підвищенні температури конденсації, внаслідок чого і відбувається зростання E_g . Це припущення підтверджується даними структурних досліджень шарів ZnSe, які свідчать про збільшення кількості гексагональної фази у високотемпературних конденсатах.

Значення оптичних коефіцієнтів та констант (E_g , n , k , ε_1 та ε_2) для плівок селенідів кадмію та цинку, розраховані при довжині хвилі $\lambda = 550$ нм, систематизовані у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Деякі оптичні характеристики плівок CdSe та ZnSe, отриманих при різних T_s ($\lambda=550$ нм)

T_s , К	E_{g1} , еВ	E_{g2} , еВ	n	K	ε_1	ε_2
CdSe						
373	1,73	2,13	2,45	$2,11 \cdot 10^{-1}$	5,93	1,03
473	1,67	–	2,44	$1,06 \cdot 10^{-1}$	5,03	0,48
673	1,70	2,13	2,66	$3,43 \cdot 10^{-1}$	2,64	1,14
773	1,68	2,06	2,96	$1,8 \cdot 10^{-1}$	8,70	1,06

873	1,71	–	2,66	$1,63 \cdot 10^{-1}$	7,04	0,87
ZnSe						
373	2,78	–	1,35	$3,72 \cdot 10^{-4}$	1,83	$1,01 \cdot 10^{-3}$
473	2,75	–	2,81	$1,23 \cdot 10^{-4}$	7,90	$0,69 \cdot 10^{-3}$
673	2,68	–	1,61	$4,47 \cdot 10^{-4}$	2,60	$1,44 \cdot 10^{-3}$
773	2,72	–	2,72	$3,30 \cdot 10^{-5}$	7,38	$0,18 \cdot 10^{-3}$
873	2,70	–	3,10	$3,38 \cdot 10^{-4}$	9,63	$2,10 \cdot 10^{-3}$
973	2,74	–	3,24	$1,82 \cdot 10^{-4}$	10,51	$1,18 \cdot 10^{-3}$

Як свідчать проведені дослідження оптичних констант плівок ZnSe, отриманих методом термічного випарування в КЗО, завдяки високим значенням коефіцієнтів пропускання і заломлення в широкому діапазоні довжин хвиль та низькому рівню відбивання світла від поверхні, вони мають перспективу застосування як віконних шарів ГП СЕ з поглинальним шаром з CdTe, CIGS або ZSTS (Se). Плівки ж селеніду кадмію можуть бути використані як поглинальних шарів СЕ, або як складові елементи фотоактивних пристроїв.

3.3. Дослідження спектрів Раманівського розсіювання плівок ZnSe

Раманівська спектроскопія є потужним методом дослідження складу та якості кристалічної структури напівпровідникових сполук. На даний момент в основному досліджені раманівські спектри об'ємних монокристалів ZnSe, результатів вивчення спектрів комбінаційного розсіювання від плівок селеніду цинку опубліковано дуже мало. Саме тому вивчення спектрів комбінаційного розсіювання від полікристалічних плівок ZnSe, отриманих при різних режимах осадження, є актуальним.

Дослідження конденсатів ZnSe методом раманівської спектроскопії проводилось при кімнатній температурі за допомогою спектрофотометрів TRIAX 320 та TRIAX 550. Були використані плівки ZnSe, нанесені при

наступних температурних режимах: $T_s = (373-673)$ К; $T_e = 1073$ К; час випаровування $t = 10$ хв.

Спектри раманівського розсіювання від плівок селеніду цинку, отримані з використанням спектрофотометра TRIAX 320, наведені на рис. 3.13. На представлених спектрах спостерігаються піки при наступних частотах: $(248-251)$ cm^{-1} ; $(491-500)$ cm^{-1} ; $(734-749)$ cm^{-1} ; $(994-998)$ cm^{-1} ; $(1248-1251)$ cm^{-1} , $(1599-1600)$ cm^{-1} . За літературними даними [76] ці піки були інтерпретовані нами як фонони повторення LO моди: LO1 – 251 cm^{-1} ; LO2 – 499 cm^{-1} ; LO3 – 748 cm^{-1} ; LO4 – 998 cm^{-1} ; LO5 – 1250 cm^{-1} . На жаль, лінія

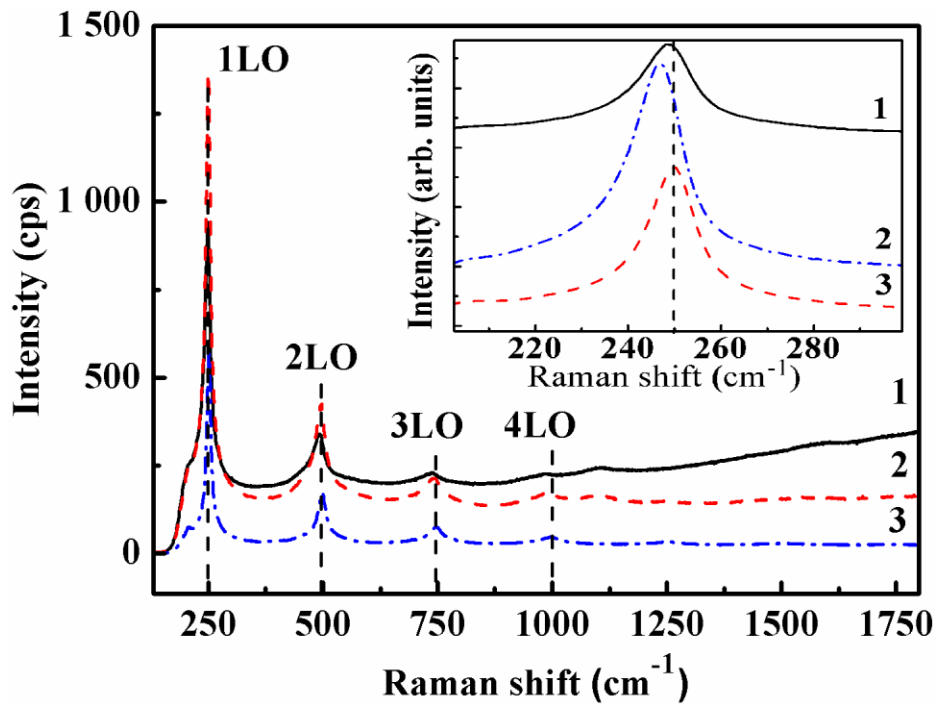


Рисунок 3.13 - Спектри раманівського розсіювання від плівок ZnSe і детальне представлення LO1 - піку (вставка). Плівки нанесені при різних температурах підкладки T_s , К: 373 (1); 473 (2); 673 (3). Пунктирна лінія вказує положення піку LO1 для монокристала ZnSe. Спектри отримані за допомогою спектрофотометра TRIAX 320

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

спектрах комбінаційного розсіювання від плівок приблизно співпадали з положеннями, характерними для монокристалічного селеніду цинку. Крім того, у спектрах від зразка, отриманого при $T_s = 553$ К, спостерігалися додаткові піки при частотах 688, 1460 та 1580 cm^{-1} . На нашу думку, ці піки може давати матеріал підкладки.

В подальшому, для більш точного визначення положення піків у спектрах, ми застосували числове диференціювання кривих. Результати визначення положення піків у спектрах комбінаційного розсіювання наведені у табл. 3.4.

Таблиця 3.4 - Положення піків у спектрах раманівського розсіювання плівок ZnSe (використовувався спектрофотометр TRIAX 320)

$T_s = 373$ К		$T_s = 473$ К		$T_s = 553$ К		$T_s = 653$ К		$T_s = 673$ К	
ν, cm^{-1}	E, eV	ν, cm^{-1}	E, eV	ν, cm^{-1}	E, eV	ν, cm^{-1}	E, eV	ν, cm^{-1}	E, eV
206,17	0,03	206,17	0,0256	206,17	0,03	206,17	0,03	206,16	0,03
249,78	0,03	248,51	0,0308	248,11	0,03	249,33	0,03	251,41	0,03
494,05	0,06	497,30	0,0617	491,29	0,06	500,56	0,06	499,85	0,06
645,65	0,08	–	–	–	–	–	–	–	–
742,99	0,09	746,09	0,0925	734,69	0,09	749,35	0,09	748,69	0,09
994,68	0,12	994,88	0,1234	983,89	0,12	998,14	0,12	997,53	0,12
1103,23	0,14	1102,38	0,1367	–	–	–	–	1097,31	0,14
–	–	–	–	–	–	1151,42	0,14	–	–
–	–	–	–	–	–	1251,26	0,16	–	–
–	–	–	–	1446,85	0,18	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	1507,12	0,19	–	–
–	–	–	–	1559,64	0,19	–	–	–	–
1600,29	0,20	–	–	1599,95	0,20	–	–	–	–

Присутність на спектрах комбінаційного розсіювання фононних повторень LO мод високого порядку є характерною для монокристалічних зразків з якісною кристалічною структурою [111]. Присутність таких піків на спектрах від полікристалічних плівок свідчить про їх високу кристалічну і оптичну якість. Слід відзначити, що у спектрах були відсутні піки інтенсивності, пов'язані з іншими сполуками (оксидами, нітридами, сполуками

металу та вуглецю), що свідчить про високу хімічну чистоту досліджених плівок.

На всіх отриманих раманівських спектрах спостерігалось зміщення LO1 повторення у червону область спектра, порівняно з його положенням для монокристалічного матеріалу [62,77]. Коли температура підкладки при нанесенні плівки складала 373 К, LO1 повторення знаходилося при 249 см^{-1} , в подальшому частота, що відповідала максимуму повторення, змінювалася і становила 250, 247, 249 і 251 см^{-1} при температурах нанесення плівок 473, 523, 623, і 673 К, відповідно.

Зміна положення максимуму LO1 піка, очевидно, пов'язана зі зміною сталої ґратки матеріалу, викликані виникненням термічної напруги у плівці.

Утворення цієї напруги може бути обумовлене невідповідністю коефіцієнтів термічного розширення матеріалів підкладки і плівок ZnSe. При цьому, зміщення положення максимуму піку у червону область відносно положення, характерного для монокристалічного матеріалу, вказує на розтяг матеріалу плівки. При зростанні температури підкладки від 373 К до 553 К, зміщення піку стає більшим, що вказує на те, що індукована напруга також стає більшою. При подальшому підвищенні температури вище 653 К зміщення піку фактично не спостерігається, що вказує на послаблення рівня напруги у шарах. Ці дані добре збігаються з результатами вимірювання рівня мікронапружень у плівках рентгенівським методом (рис. 3.7), де теж спостерігалось зменшення рівня мікродеформацій в плівках, отриманих при високих температурах підкладки.

3.4 Вплив температури підкладки на структурні властивості плівок ZnO отриманих методом спреї-піролізу

Сьогодні існує багато методів отримання тонких плівок сполук A_2B_6 , однак одним з найбільш перспективних з них вважається метод пульсуючого спреї-піролізу. Цей метод дає можливість отримувати хімічно чисті плівки з керованим складом на підкладках з різних матеріалів при низьких температурах у відсутність вакууму. Це і обумовило вибір метода для нанесення плівок ZnO.

На рис. 3.14 представлені електронно-мікроскопічні знімки поверхні плівок оксиду цинку нанесених методом спреї-піролізу при різних температурах підкладки.

Як видно з рис. 3.14 при температурах вищих за 473 К на підкладці утворювалися суцільні нанокристалічні плівки, які мали добру адгезію до підкладки, а також характеризувалися відсутністю тріщин на поверхні. Середній розмір кристалітів у конденсатах складав $D = (25-27 \text{ нм})$. При збільшенні температури нанесення шарів до 673 К розмір зерен зростав. При цьому товщина плівок, яка визначалась методом фрактографії, становила $d = (0,8-1,2) \text{ мкм}$.

На вставках рис. 3.1 (в, г) наведені типові спектри EDAX від синтезованих шарів. Їх аналіз дозволив визначити елементний склад плівок ZnO. Результати отримані для шарів нанесених при різних температурах підкладки узагальнені у таблиці 3.5.

Як видно з таблиці 3.5, плівки нанесені у всьому дослідженому інтервалі T_s мають деякий надлишок кисню над цинком. При цьому стехіометрія конденсатів ($\gamma = C_O/C_{Zn}$) покращується при підвищенні

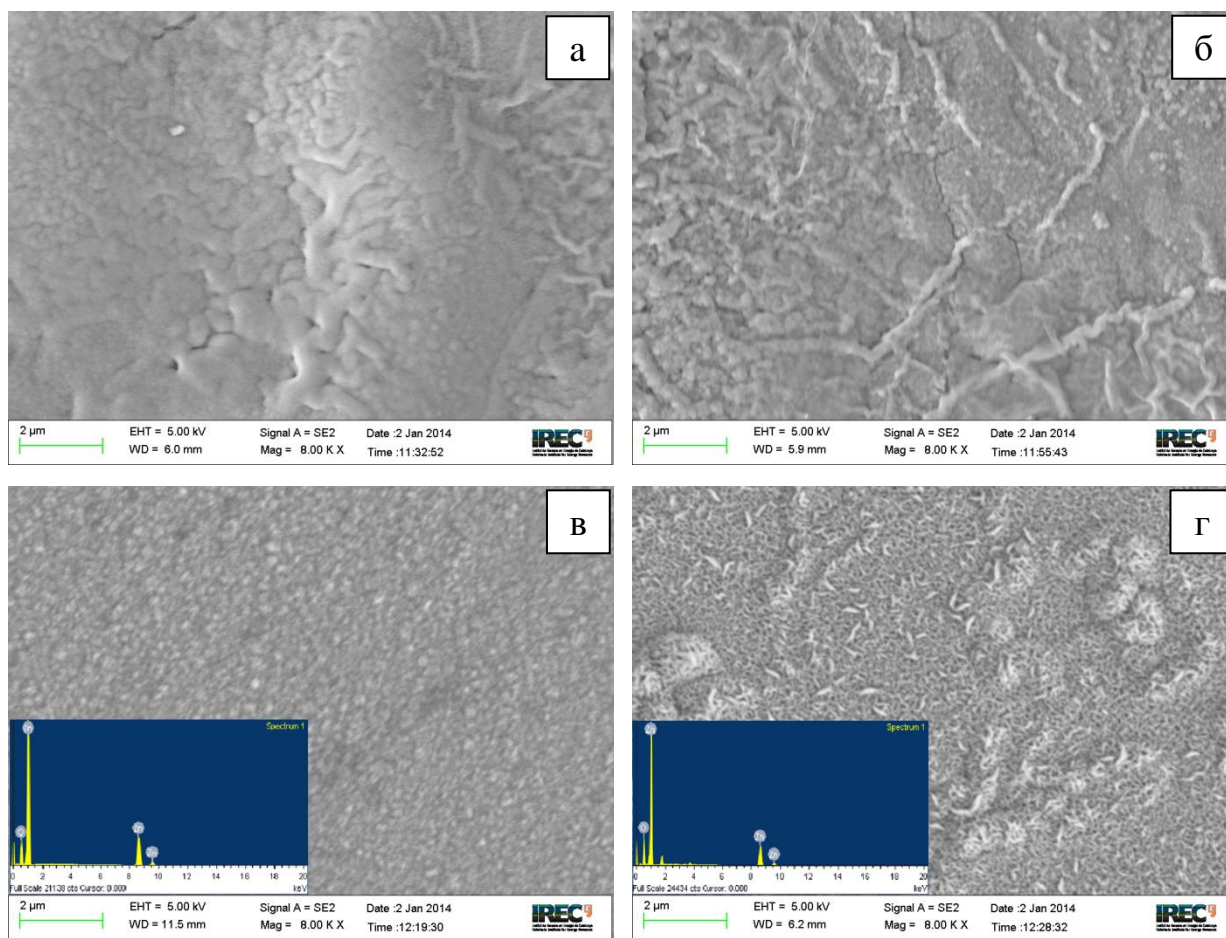


Рисунок 3.14 – Електронно–мікроскопічні знімки поверхні плівок ZnO, отриманих на неорієнтуючих підкладках при температурах T_s , К: 473 (а), 573 (б), 623 (в) та 673 (г). На вставці представлені спектри EDAX від плівок (в, г)

Таблиця 3.5 – Елементний склад та результати розрахунку сталих ґратки плівок ZnO, нанесених при різних температурах підкладки

T_s , К	C_{Zn} , ат. %	C_{O} , ат. %	γ	1-ша ітерація			5-а ітерація			E_g , еВ
				a , нм	c , нм	c/a	a , нм	c , нм	c/a	
473	41,8	58,2	1,39	0,32524	0,52002	1,5989	0,32543	0,51957	1,5966	3,30
523	42,3	57,7	1,36	0,32496	0,51880	1,5965	0,32554	0,51507	1,5822	3,27
573	42,6	57,4	1,35	0,32461	0,51906	1,5990	0,32494	0,51693	1,5908	3,24
623	44,3	55,7	1,26	0,32483	0,52095	1,6038	0,32477	0,52111	1,6046	3,18
673	44	56	1,27	0,32524	0,52002	1,5989	0,32543	0,51957	1,5966	3,21
Довідник	$a = 0,3253$ нм; $c = 0,5213$ нм, $c/a = 1,6025$ [JCPDS № 01–089–1397], $E_g = 3,37$ еВ [78]									

температури підкладки ($\gamma = 1,39 - T_s = 473$ К, $\gamma = 1,26 - T_s = 623$ К). Домішки пов'язані з забрудненням плівок матеріалами прекурсорів у шарах не виявлені. Аналогічні результати отримані авторами робіт [79,80].

На рис. 3.15 представлені дифрактограми від плівок ZnO нанесених при різних температурах підкладки. Фазовий аналіз зразків проводився з використанням довідника JCPDS (картка № 01-089-1397). Як видно з рисунку, на дифрактограмах від низькотемпературних плівок домінує лінія на кутах $35,60^\circ - 36,10^\circ$, яка відповідає відбиванню від площини (101) гексагональної фази ZnO. В плівках отриманих при $T_s > 573$ К домінують лінії на кутах $31,80^\circ$ та $34,80^\circ$, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин (100) та (002), відповідно. Аналіз дифрактограм свідчить, що зразки є однофазними та містять гексагональну фазу ZnO. Інших окисних та сторонніх фаз виявлено не було.

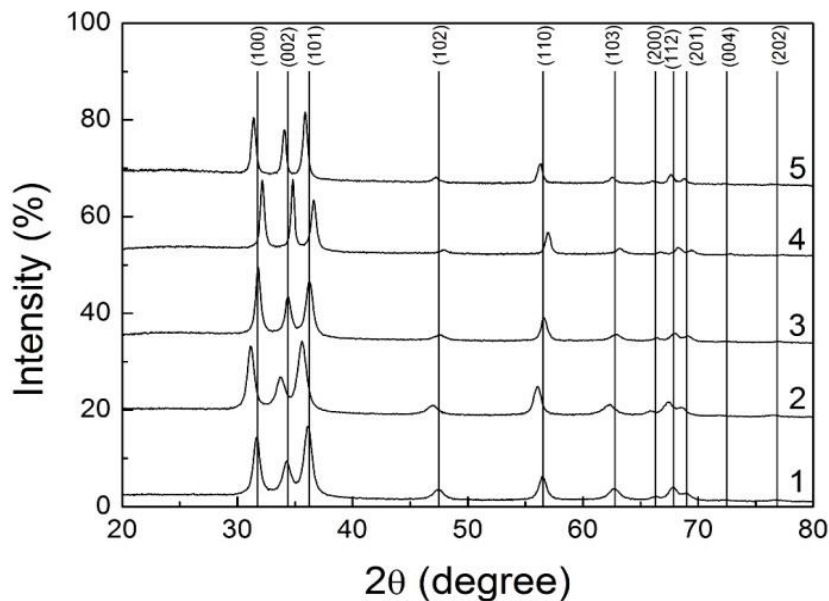


Рисунок 3.15 – Дифрактограми від плівок ZnO отриманих при різних температурах підкладки, T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5). Вертикальні лінії відповідають даним JCPDS (картка № 01-089-1397)

Розрахунки полюсної густини P_i дозволили виявити у шарах ZnO отриманих при $T_s \leq 573$ К – аксіальну текстуру росту [100], яка при $T_s \geq 623$ К змінювалася на текстуру [002].

Період кристалічної ґратки матеріалу є характеристикою надзвичайно чутливою до зміни його стехіометрії, введення домішок, окислення та ін., саме тому прецизійне вимірювання цих величин дає можливість вивчення відповідних процесів. Нами, за допомогою ітераційної процедури описаної раніше, здійснювалося рентгендифрактометричне визначення сталих ґратки a , c та їх відношення c/a плівок ZnO, нанесених при різних режимах конденсації. Отримані значення параметрів кристалічної ґратки матеріалу після 1-ї та 5-ї ітерації представлені в таблиці 3.5.

На рис. 3.16 представлені залежності сталих ґратки a і c та їх відношення c/a від температури підкладки. На рисунку горизонтальні лінії відповідають довідниковим значенням наведеним для стехіометричного матеріалу. Як видно з рисунку при піднятті температури підкладки розраховані значення a , c наближаються до довідникових даних, що може бути пов'язано з покращенням стехіометрії плівок.

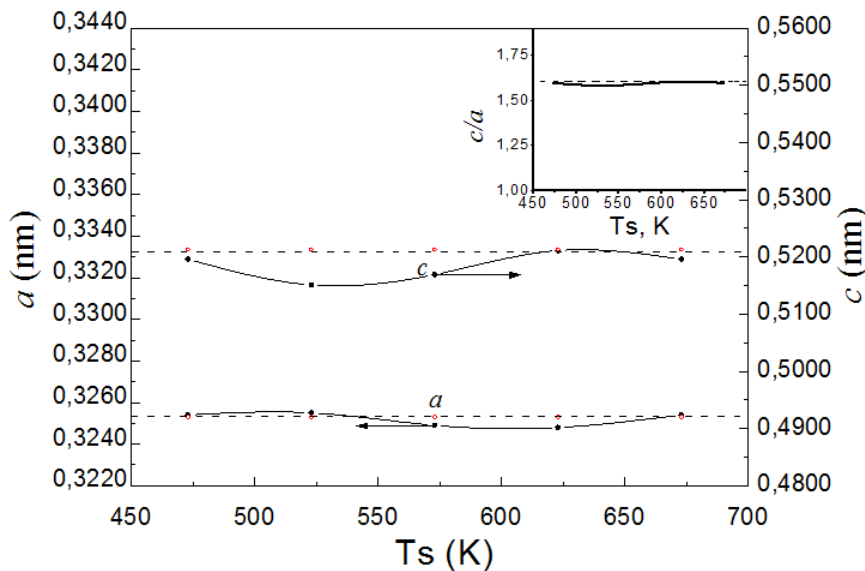


Рисунок 3.16 – Залежність сталих ґратки a і c та відношення c/a від температури підкладки (п'ята ітерація)

Наближення складу високотемпературних конденсатів до стехіометричного підтверджується даними EDAX.

Результати розрахунку середнього розміру ОКР та рівня мікродеформацій у плівках ZnO, нанесених при різних T_s , у напрямках перпендикулярних кристалографічним площинам (100)-(200), (101)-(202) та (102)-(103), представлені в табл. 3.6. На рис. 3.17, наведені результати отримані методом потрійної згортки у напрямі перпендикулярному вище зазначеним площинам.

Слід зазначити, що розміри ОКР та значення мікродеформацій у плівках ZnO, отримані з використанням методу потрійної згортки є проміжними між даними, одержаними з використанням апроксимацій рентгенівських ліній функціями Коші та Гауса, як це і повинно бути з теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність результатів, отриманих із аналізу уширення рентгенівських ліній.

Оскільки параметри субструктури плівок, визначені методом потрійної згортки є найбільш точними, подальше обговорення результатів та додаткові

Таблиця 3.6 – Розміри ОКР (L) та рівень мікродеформацій (ε) плівок ZnO, нанесених при різних температурах підкладки

T_s , К	(hkl)	L , нм			$\varepsilon \cdot 10^{-3}$		
		Функція апроксимації		Згортка	Функція апроксимації		Згортка
		Гауса	Коші		Гауса	Коші	
473	(100)-(200)	13,8	15,0	13,9	0,010	1,270	0,016
	(101)-(202)	11,1	11,0	11,1	0,001	0,080	0,007
	(102)-(103)	9,4	9,6	10,0	0,004	0,440	0,006
523	(100)-(200)	13,1	13,4	13,1	0,003	0,410	0,009
	(101)-(202)	10,8	11,9	10,9	0,014	1,650	0,035
	(102)-(103)	9,4	10,1	10,0	0,012	1,230	0,010
573	(100)-(200)	18,5	20,8	18,6	0,008	1,360	0,011
	(101)-(202)	11,8	10,1	11,9	0,014	2,420	0,027
	(102)-(103)	9,2	9,3	9,9	0,001	0,080	0,003

623	(100)-(200)	22,3	25,3	22,5	0,006	1,17	0,008
	(101)-(202)	16,4	13,2	16,7	0,009	2,420	0,015
	(102)-(103)	12,4	10,8	13,5	0,011	1,890	0,007
673	(100)-(200)	20,6	21,2	20,6	0,001	0,320	0,005
	(101)-(202)	18,2	13,4	19,1	0,010	3,210	0,012
	(102)-(103)	39,0	101,1	62,3	0,027	4,830	0,007

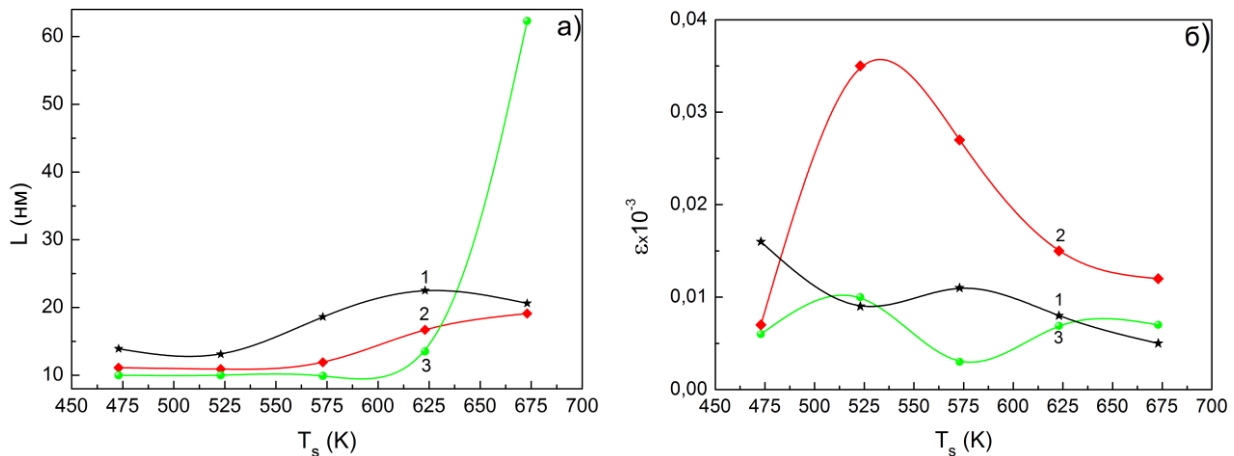


Рисунок 3.17 - Вплив температури підкладки T_s на розмір ОКР (а) і рівень мікродеформацій (б) плівок ZnO в напрямі перпендикулярному кристалографічним площинам (100)-(200) (1), (101)-(202) (2), (102)-(103) (3).

Як видно з табл. 3.6 та рис. 3.17 а, при збільшенні температури підкладки від 473 К до 673 К проявляється тенденція збільшення розмірів ОКР: від $L \sim 14$ нм до ~ 21 нм (в напрямі [100]), від $L \sim 11$ нм до ~ 20 нм (в напрямі [101]) та від $L \sim 10$ нм до ~ 63 нм (в напрямі [102]). Подібні залежності $L-T_s$ з максимумом спостерігалися нами [63] раніше для сполук A_2B_6 (CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe), отриманих методом квазізамкненого об'єму.

В той же час, рівень мікродеформацій в плівках ZnO в напрямі [100] зменшується від $\varepsilon \sim 1,6 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 0,5 \cdot 10^{-5}$, в напрямі [101] від $\varepsilon \sim 3,5 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 1,2 \cdot 10^{-5}$, в напрямі [102] від $\varepsilon \sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 0,7 \cdot 10^{-5}$, у тому ж інтервалі температур підкладок (Рис. 3.17 б). Подібне зменшення ε при температурах підкладки $T_s > 573$ К спостерігалося у плівках CdTe та ZnTe [63,81]. Слід відмітити, що

розраховані нами значення деформацій у плівках ZnO значно нижчі за наведені авторами роботи [80], де плівки ZnO були отримані методом спреї-піролізу при $T_s = 673$ К та різній концентрації дигідрату ацетату цинку (0,05-0,15 М). Авторами було встановлено, що рівень мікродеформацій в плівках ZnO становив $\varepsilon = (3,7-5,8) \cdot 10^{-4}$ в напрямі [100].

3.5 Вплив температури підкладки на оптичні властивості плівок ZnO отриманих методом спреї-піролізу

Результати дослідження оптичних характеристик плівок оксиду цинка наведені на рис. 3.18.

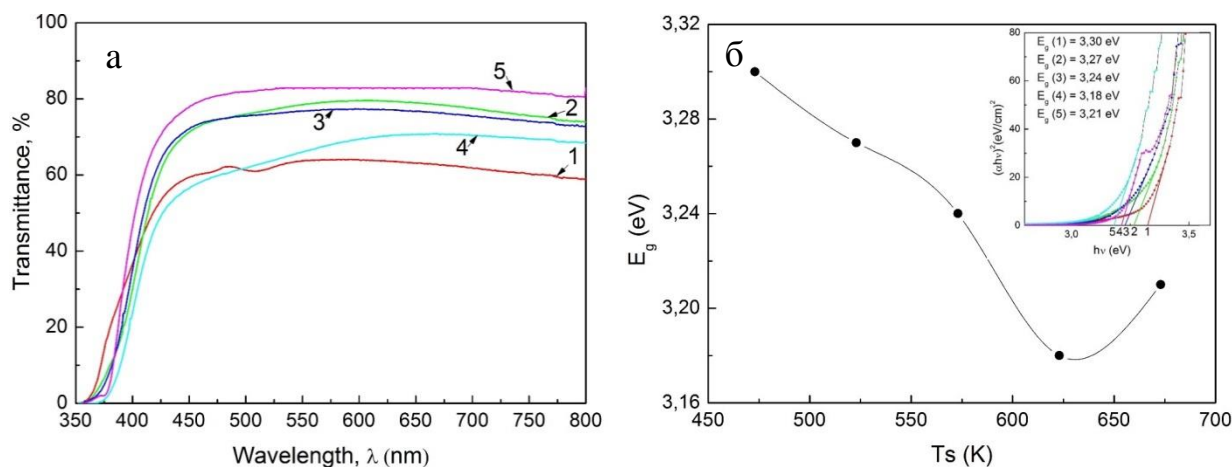


Рисунок 3.18 – Спектри пропускання плівок ZnO (а) та залежність ширини забороненої зони E_g (б) від температури підкладки, T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5)

Як видно з рисунку коефіцієнт пропускання світла шарів складав 60–80 % у всьому дослідженому діапазоні довжин хвиль. Найвищу пропускарну здатність мали шари отримані при $T_s=673$ К.

Залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, які використані нами для визначення ширини забороненої зони матеріалу, представлені на вставці рис. 3.18 б. Результати відповідних розрахунків наведені в таблиці 3.5. Залежність отриманих значень ширини забороненої зони E_g від температури підкладки T_s наведені на рис. 3.18 б. Як видно з рисунку E_g матеріалу зменшується при збільшенні T_s . Це може бути обумовлено збільшенням розміру зерен у плівках при збільшенні температури їх нанесення. Добре відомо, що у нанокристалічних плівках ширина забороненої зони визначається розмірами кристалів. Такі ж тенденції спостерігалися авторами роботи [82].

Раманівська спектроскопія є одним з потужних методів вивчення хімічного складу та якості кристалічної структури напівпровідникових сполук. Раманівські спектри плівок ZnO, виміряні в частотному інтервалі 90-800 cm^{-1} , представлені на рис. 3.19 а. Положення піків присутніх на раманівських спектрах наведені у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 - Положення піків раманівських спектрів плівок ZnO нанесених при різних температурах підкладки

Експериментальні результати					Літературні данні		
Температура підкладки, T_s , К					Раманівське зміщення cm^{-1}	Модель	Посилання
473	523	573	623	673			
Раманівське зміщення, cm^{-1}							
95	97	97	98	97	99	$E_2^{low}(Zn)$	[83,84]
334	336	333	334	334	333	$(E_2^{high}-E_2^{low})$	[83,84]
-	415	-	-	-	410	$E_1(TO)$	[83,84]
441	442	440	439	439	438	$E_2^{high}(O)$	[83–86]
-	572	-	-	572	570	$A_1(LO)$	[85]
578	584	582	579	582	579	$E_1(LO)$	[83,86]

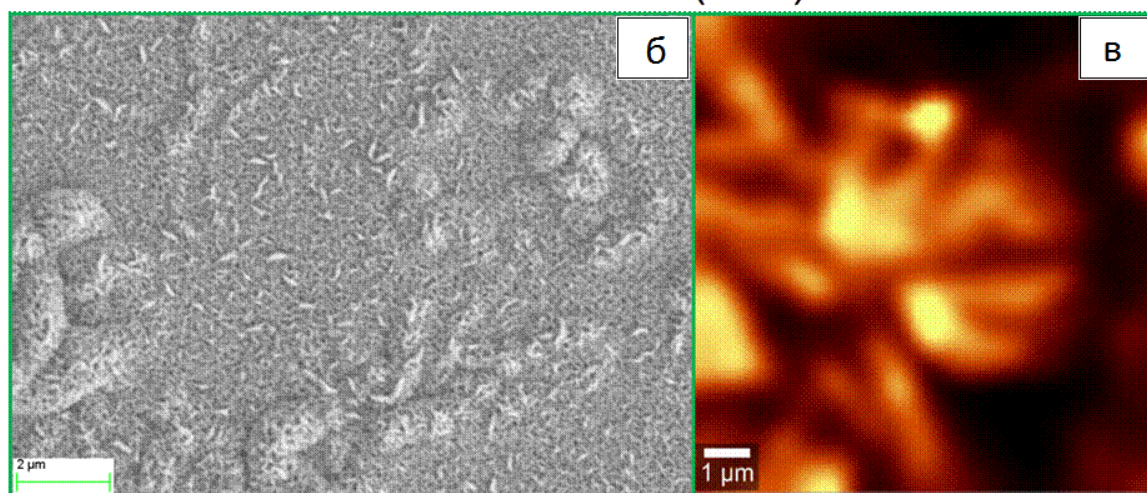
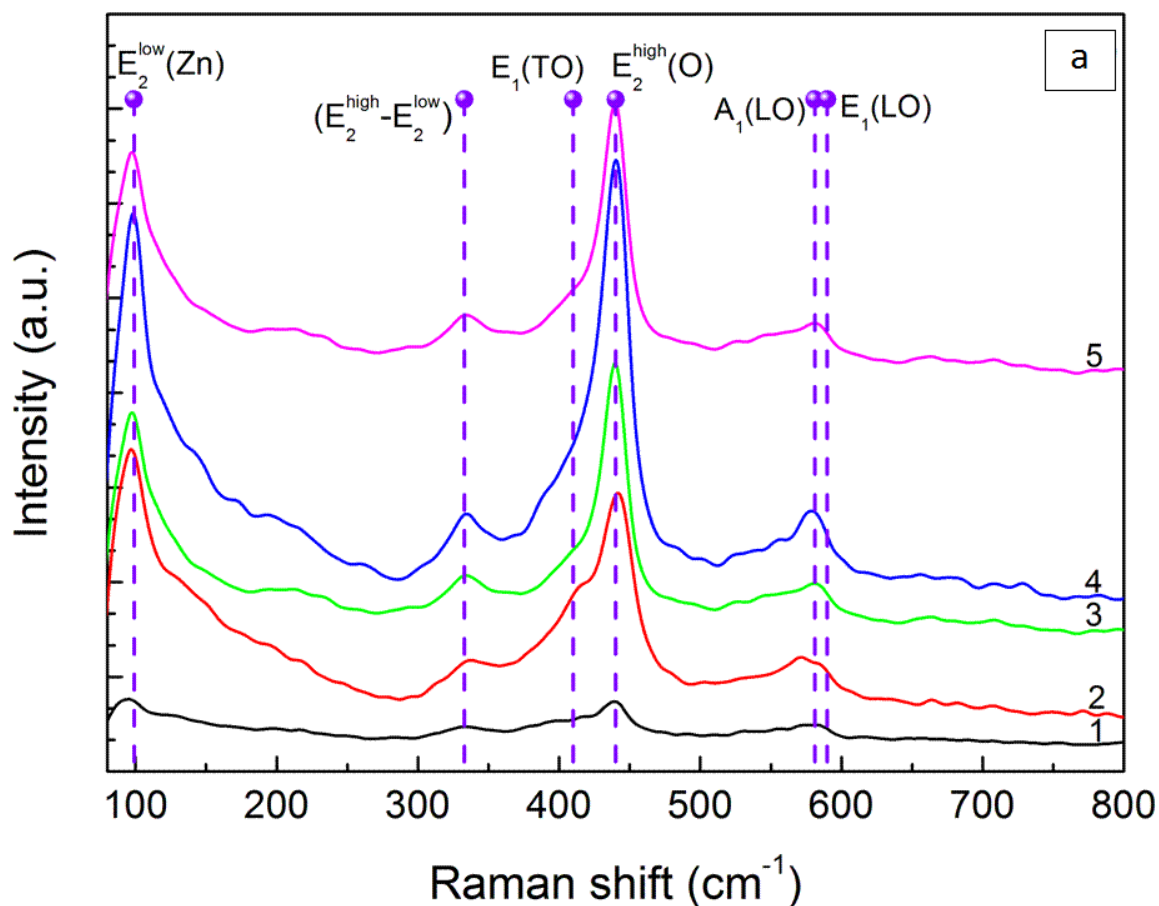


Рисунок 3.19 - Раманівські спектри від плівок ZnO (а) нанесених при різних температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5),. Електронно-мікроскопічний знімок (б) і мікрораманівське сканування (в) поверхні плівки, отриманої при $T_s = 673$ К.

Як видно з рисунку, на спектрах спостерігається ряд інтенсивних ліній на частотах (95-98), (333-336), 415, (439-442), 572 та (578-587) см^{-1} . За літературними даними ці лінії були інтерпретовані нами як $E_2^{low}(Zn)$ [83,84], $E_2^{high}-E_2^{low}$ [83–85], $E_1(TO)$ [83,84], $E_2^{high}(O)$ [83–86], $A_1(LO)$ [85] та $E_1(LO)$ [83,86] фононні моди. На рис. 3.19 а можна спостерігати два інтенсивні піки, які відповідають моді E_2 : пік E_2^{high} , який відноситься до аніонів оксигену, локалізований при довжині хвилі (439-442) см^{-1} та пік E_2^{low} , що відповідає катіонам Zn, він знаходиться в діапазоні частот (95-98) см^{-1} . Відомо [87], що в плівках ZnO кристалічна якість плівок має безпосередній вплив на інтенсивність моди E_2 . Крім того, пік $E_2^{high}(O)$ дуже чутливий до присутності внутрішніх дефектів матеріалу [84]. Відхилення значення частоти піку $E_2^{high}(O)$ від значення в масивному матеріалі (437 см^{-1}) свідчить про наявність у матеріалі мікронапружень, та дефектів кристалічної ґратки. В нашому випадку, слід відмітити, що при збільшенні температури підкладки, позиція піку $E_2^{high}(O)$ зміщується з частоти 442 см^{-1} до 439 см^{-1} , що свідчить про зменшення значень рівня мікронапружень σ та густини дислокацій ρ у зразках. Ці висновки підтверджуються розрахунками, заснованими на аналізі рентгендифрактометричних досліджень плівок представленими вище.

На рис. 3.19 (б, в) наведені електронно-мікроскопічний знімок та результати раманівського картування поверхні плівки ZnO нанесеної при $T_s = 673$ К. Мікрораманівське зображення було побудовано за інтегральною інтенсивністю піка знятого у кожній точці зразка в діапазоні частот від 437 ± 20 см^{-1} . Як уже зазначалося, ця частота відповідає $E_2^{high}(O)$ моді ZnO. Для збільшення контрастності зображення, були враховані зміщення положення піку.

З рис. 3.19 б видно що на поверхні плівки спостерігаються виступи та нерівності, які збігаються з межами крапель прекурсору, що розпилювався та зазнав розкладання після контакту з гарячою підкладкою. Крім цих областей, поверхня зразків була в основному досить гладкою.

Мікрораманівська візуалізація поверхні плівки поблизу сліду краплі представлена на рис. 3.19 в. Світлі області відповідають величині інтенсивності піку з частотою 437 см^{-1} з найбільшим зсувом по відношенню до позиції цього піку у масивному матеріалі. Це вказує на присутність локальних мікронапружень в зразках у цій області. На жаль, не вдалося провести одночасне знімання мікроструктури поверхні та раманівське картування однієї і тієї ж області зразка. Ділянки представлені на рис. 3.19 б та в є різними.

3.6 Вплив температури підкладки на структурні властивості плівок MgO, отриманих методом спреї-піролізу

Мікрофотографії тонких плівок MgO наведені на рис. 3.20. Як видно з рисунка, плівки мають полікристалічну структуру та досить високу шорсткість поверхні. Типовий профіль поверхні плівок, отриманий з використання зондового профілометра Dektak, наведений на вставці рис.3.20. Узагальнені результати досліджень представлені у таблиці 3.8. Встановлено, що товщина плівок MgO лежала в інтервалі $d = 85\text{-}120 \text{ нм}$.

Встановлено, що досліджені плівки MgO були наноструктурованими. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів в шарах збільшувався від 30-40 нм при 643 К до 120-160 нм при 673 К. У ряді випадків, на поверхні зразків виявлялися окремі, набагато більші кристали, які мали огранювання характерне для речовин з кубічною кристалічною ґраткою.

Ці данні підтверджуються АСМ зображеннями поверхні плівок MgO, наведеними на рис. 3.21. З рисунку видно, що отримані плівки мають однорідну поверхню з досить щільно упакованими зернами. Типовий профіль поверхні зразків, отриманий цим методом, наведений на вставці рис. 3.21. Для кількісної

оцінки шорсткості поверхні плівок за профілограмами проводився розрахунок середньоарифметичного R_a та середньоквадратичного R_q відхилення їх профілю від середньої лінії. Відповідні результати представлені в таблиці 3.8. З таблиці видно, що шорсткість плівок змінюється зі збільшенням температури їх осадження. Було виявлено, що збільшення температури підкладки від $T_s = 643$ К до $T_s = 663$ К призводить до зниження шорсткості поверхні зразків, при подальшому підвищенні T_s відбувалося збільшення R_a та R_q . Для зразка нанесеного при $T_s = 683$ К отримані мінімальні значення цих величин.

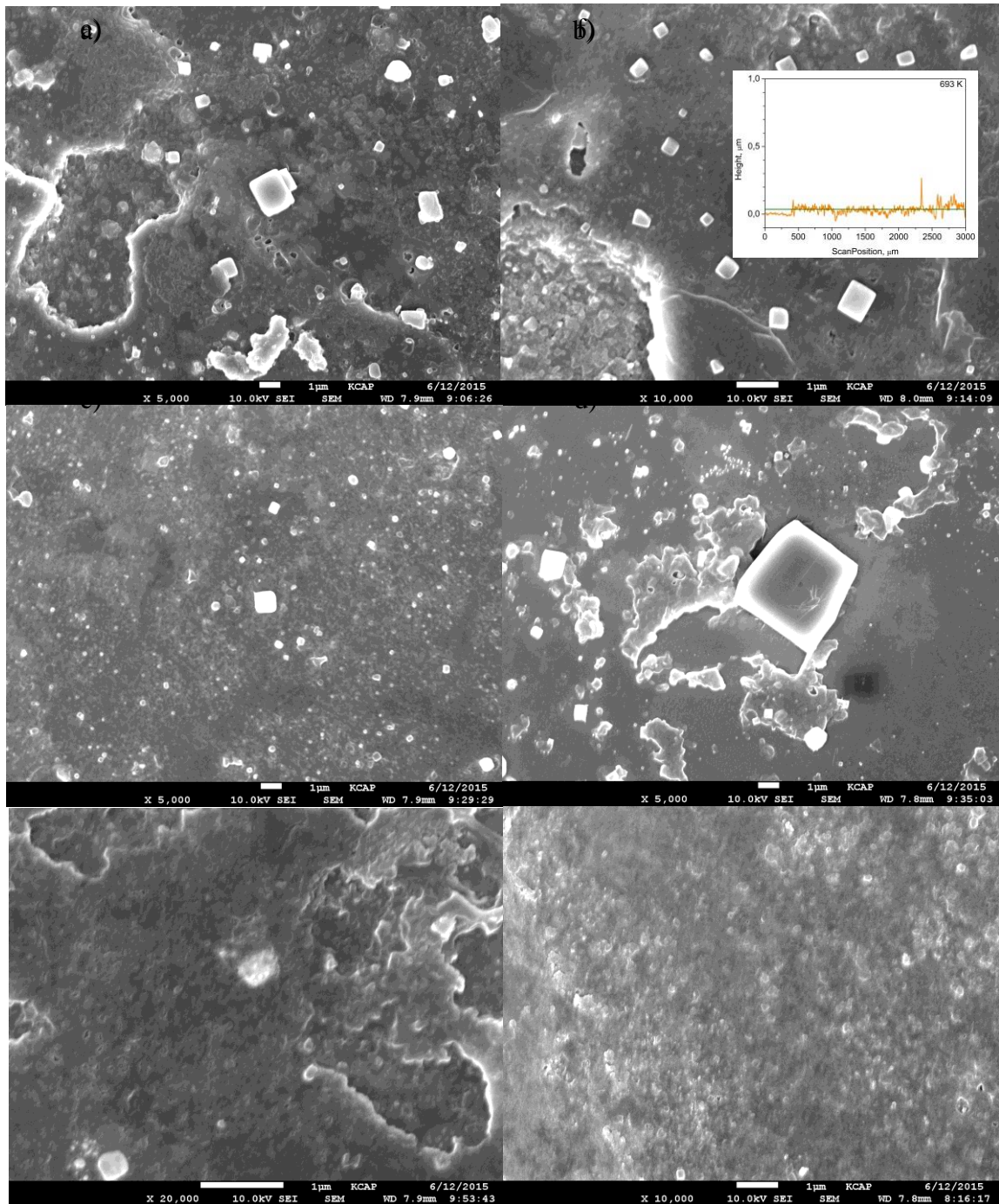


Рисунок 3.20 - FESEM зображення поверхні зразків, отриманих при $T_s = 643$ К (a), 653 К (b), 663 К (c), 673 К (d), 683 К (e), 693 К (f). Типовий профіль поверхні плівок, отриманий з використання зондового профілометра (вставка)

Таблиця 3.8 - Шорсткість та структурні характеристики плівок MgO

T_s , К	d , нм	R_a , нм	R_q , нм	f , відн. од.	E_g , eV
643	119.55	26.15	33.69	2.57700	3.57
653	109.31	18.42	23.10	2.44241	3.38
663	109.67	13.22	16.65	2.96779	3.69
673	105.28	15.14	19.14	2.77402	3.64
683	97.62	23.54	29.86	2.85654	3.68
693	85.31	12.21	15.58	3.61887	3.70

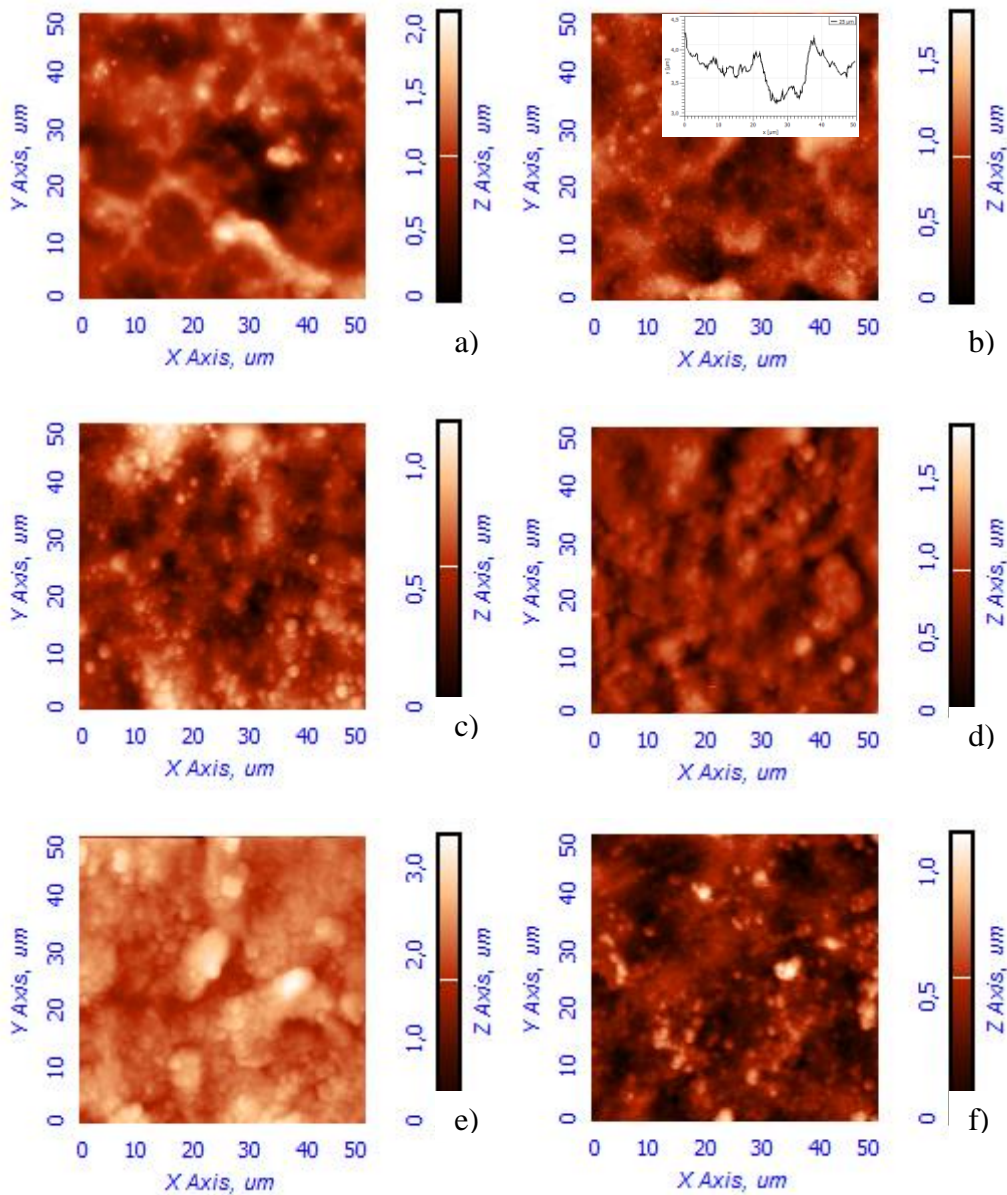


Рисунок 3.21 - АСМ зображення поверхні плівок MgO, отриманих при $T_s = 643$ К (a), 653 К (b), 663 К (c), 673 К (d), 683 К (e), 693 К (f). На вставці представлений типовий перерізу профілю шорсткості зразків

Дифрактограми від досліджених плівок представлені на рис. 3.22. На них присутні лінії на кутах $2\theta = 36.80^\circ$, 42.84° , 62.16° , 78.44° , які з використанням довідника [88] (JCPDS 01-075-0477) були ідентифіковані нами як відбивання від кристалографічних площин (111), (200), (220), (222) кубічної фази MgO. Відбивання від кристалографічних площин інших фаз на рентгенограмах не спостерігалися, що, з точністю методу, свідчить про однофазність зразків.

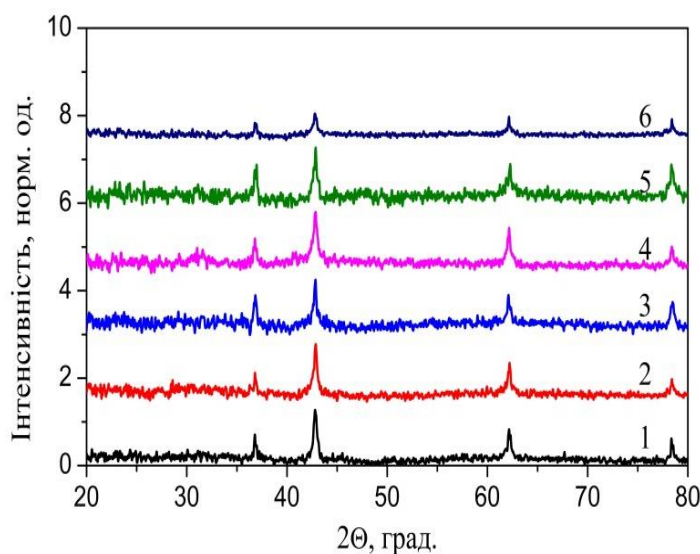


Рисунок 3.22 - Дифрактограми від зразків, отриманих при T_s , К: 643 (1), 653 (2), 663 (3), 673 (4), 683 (5) та 693 (6)

Слід відзначити, що в плівках отриманих при температурах підкладки $T_s < 653$ К рентгенівським методом нами фіксувалися гідроксильні сполуки магнію.

Аналіз дифрактограм показав, що домінуючими за інтенсивністю були відбиття від кристалографічних площин (111) та (200) кубічної фази оксиду магнію, що свідчить про присутність у плівках текстури росту. Подальший розрахунок полюсної густини та орієнтаційного фактору плівок оксиду магнію

(табл. 3.8) підтвердив існування у шарах аксіальної текстури росту [111]. Подібна текстура росту спостерігалася також іншими дослідниками, наприклад, у роботах [89–91]. Встановлено, що досконалість текстури плівок дещо покращується у міру збільшення температури їх осадження.

Залежність періоду ґратки MgO від температури підкладки під час осадження плівок представлена на рис. 3.23 а. Пунктирною лінією на рисунку відмічені значення наведені для цієї сполуки у довіднику [88].

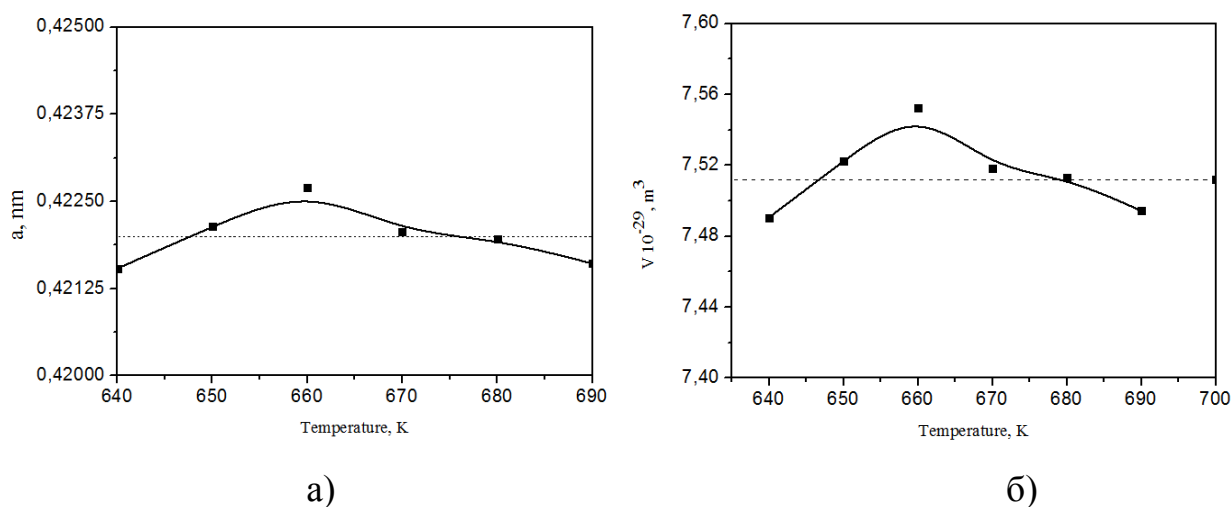


Рисунок 3.23 – Залежність сталої ґратки (а) та об'єму кубічної комірки (б), отриманих плівок MgO, від температури підкладки

Як видно з рисунка, період ґратки шарів MgO, отриманих при $T_s = 640 \text{ K}$, дорівнює $a = 0,42154 \text{ nm}$. Ці значення є дещо меншими за довідникові. При збільшенні температури підкладки спостерігався поступове зростання сталої ґратки матеріалу ($a = 0,42270 \text{ nm}$ при $T_s = 660 \text{ K}$) до значень, що перевищували довідникові ($a = 0,42200 \text{ nm}$ [88]). При подальшому підвищенні T_s відбувалося деяке зменшення параметру ґратки MgO.

За результатами вимірювання сталих кристалічної ґратки матеріалу, нами був проведений розрахунок об'єму кубічної комірки оксиду магнію в отриманих плівках (рис. 3.23 б). Встановлено, що підвищення температури підкладки від 640 K до 660 K приводить до збільшення цього об'єму від $V =$

$74,91 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$ до $V = 75,53 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$, при подальшому підвищенні T_s об'єм кубічної комірки поступово зменшується до $V = 74,94 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$. Довідникові значення V складають $75,15 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-3}$.

Розрахунки параметрів субструктури плівок MgO проводилися нами в напрямі [111] кристалічної ґратки кубічної фази (за відбиванням від площини (111) та (222)). Результати розрахунків розмірів ОКР та рівня мікродеформацій в кристалографічному напрямі [111] узагальнені в таблиці 3.9 та на рис. 3.24. З рисунку добре видно, що значення параметрів субструктури плівок, одержані за допомогою різних апроксимацій, добре корелюють між собою, що ми й маємо спостерігати згідно теоретичних міркувань. Це свідчить про достовірність отриманих результатів. Найбільш точними з них є значення отримані методом потрійної згортки функцій, які в подальшому і будемо обговорювати.

Таблиця 3.9 - Субструктурні особливості плівок MgO, отримані з використанням різних апроксимацій

T, K	(hkl)	$L, \text{ нм}$			$\varepsilon \cdot 10^3$		
		Апроксимація за		Із згортки	Апроксимація за		Із згортки
		Гаусом	Коші		Гаусом	Коші	
640	(111)-(222)	37,7	63,1	42,8	3,17	2,35	2,75
650	(111)-(222)	20,1	49,5	27,9	2,37	1,14	1,89
660	(111)-(222)	16,1	17,8	16,2	2,56	0,91	1,91
670	(111)-(222)	27,2	41,4	29,6	3,77	2,67	3,19
680	(111)-(222)	32,5	65,2	40,7	4,82	3,99	4,35
690	(111)-(222)	32,5	65,2	40,7	4,82	3,99	4,35

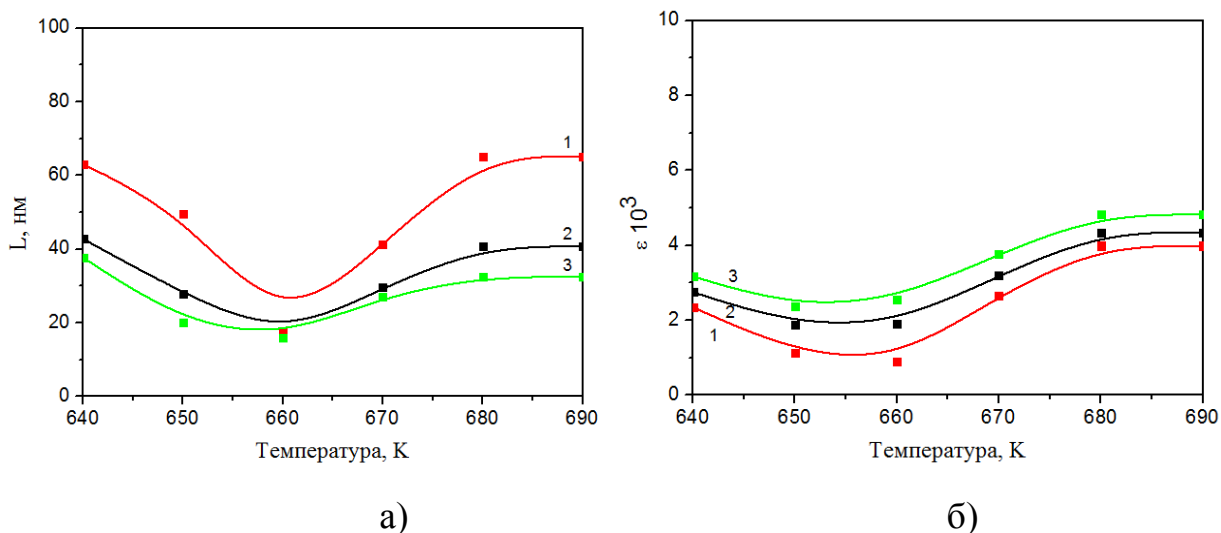


Рисунок 3.24 - Вплив температури підкладки на розмір ОКР L (а) та рівень мікродеформацій ε (б) у плівках MgO. Розрахунки проведені за допомогою апроксимацій Коші (3) та Гауса (1), а також методом потрійної згортки (2)

З рис. 3.24 а видно, що при збільшенні температури синтезу розмір ОКР у плівках у напрямі [111] спочатку зменшується від 43 нм ($T_s = 640$ К) до 16 нм ($T_s = 660$ К), а потім зростає до 41 нм ($T_s = 690$ К). Дещо менші значення ОКР $L = 15$ нм з використанням співвідношення Шеррера були отримані авторами [92] для плівок оксиду магнію синтезованих з розчину ацетилацетонату магнію при температурах 673 та 723 К. Подібні значення ($L = 16$ нм) наведені також у роботі [93], автори якої синтезували плівки MgO при температурі 673 - 873 К з розчину ацетату магнію з концентрацією 0,15 М, 90% етанолу, 5% HCl та 5% триетиленгліколю.

Залежність рівня мікродеформацій від температури синтезу для досліджених плівок (рис. 3.24 б) має характер подібний до зміни розмірів ОКР. Мікродеформації в тонких шарах MgO спочатку дещо зменшуються від $\varepsilon = 2,75 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 640$ К) до $1,89 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 650$ К) а потім зростають до $4,35 \cdot 10^{-3}$ ($T_s = 690$ К).

За відомими значеннями мікродеформацій в роботі був розрахований

рівень мікронапружень у конденсатах MgO. Встановлено, що мікронапруження у зразках змінювалися в інтервалі від $\sigma = 172$ МПа до $\sigma = 392$ МПа.

3.7 Вплив температури підкладки на оптичні властивості плівок MgO, отриманих методом спреї-піролізу

Спектри пропускання плівок оксиду магнію представлені на рис. 3.25 а. Як видно з рисунка, найбільший коефіцієнт пропускання мають зразки, отримані при температурах підкладки $T_s = 643$ К та 653 К. Найменший показник пропускання мають шари нанесені при найнижчих температурах (643 К, 653 К). Це добре корелює з результатами структурних досліджень та літературними даними, оскільки зниження пропускательної здатності

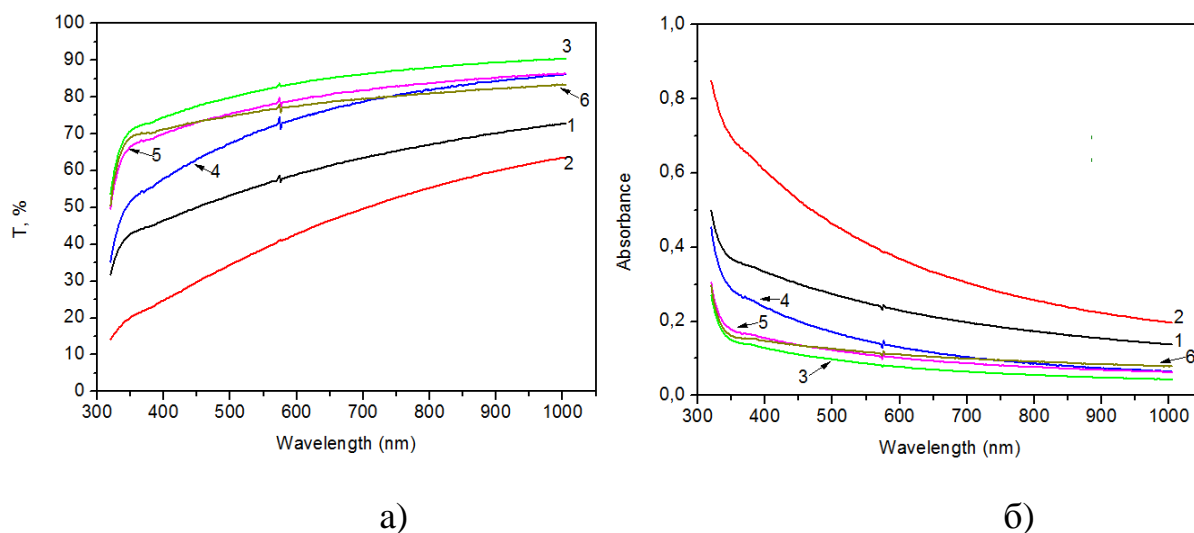


Рисунок 3.25 - Спектри пропускання (а) і поглинання (б) плівок оксиду магнію отриманих при температурі підкладки $T_s = 643$ К (1), 653 К (2), 663 К (3), 673 К (4), 683 К (5), 693 К (6)

пов'язано з підвищеною дефектністю таких шарів та присутністю додаткових границь зерен.

На рис. 3.25 б представлені розраховані спектри поглинання плівок MgO. Найбільше поглинання світла, як і передбачалося, спостерігалось у плівках отриманих при більш низьких температурах підкладки.

На рис. 3.26 наведені типові залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для досліджених плівок оксиду магнію. Перетин дотичної до цих залежностей з віссю абсцис визначає оптичну енергію забороненої зони матеріалу [94]. Відповідні результати наведені у таблиці 3.8. Отримані значення E_g лежали в інтервалі від 3,38 еВ до 3,69 еВ, при цьому спостерігалася тенденція до збільшення ширини забороненої зони матеріалу при підвищенні температури нанесення шарів. Слід відзначити, що ці значення виявилися значно меншими, ніж ширина забороненої зони масивного оксиду магнію ($E_g = 7,3$ еВ). Подібні результати ($E_g = 3,81-3,92$ еВ) були отримані авторами [95]. Вони досліджували плівки MgO нанесені методом spin coated. Авторами для цього використовувався 0,1 М іонний розчину магнію, який був виготовлений шляхом розчинення шестиводневого нітрату магнію $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ в етанолі $[C_2H_5OH]$ з додаванням азотної кислоти як стабілізатору. Ширина забороненої зони плівок MgO, отриманих методом спреї-піролізу С. Nisatharaju та ін. [96], виявилася ще нижчою і склала $E_g = 2,5$ еВ. Як прекурсор для виготовлення плівок, автори використали 0,05 М гексагідрат хлориду магнію, розчиненого в деіонізованій воді. У деяких роботах отримані дещо вищі значення ширини забороненої зони оксиду магнію. Так в [97] для нанодротів MgO, синтезованих термічним методом було знайдено $E_g = 4,51$ еВ. Значення ширини забороненої зони, що лежали в діапазоні від 4.1-4.6 еВ були знайдені для наночастинок, отриманих шляхом хімічного осадження і $E_g = 4.2$ еВ, нанесених методом спреї-піролізу [98]. Більші значення ширини забороненої зони матеріалу вказані у цих роботах пов'язані з малим розміром досліджених наночастинок.

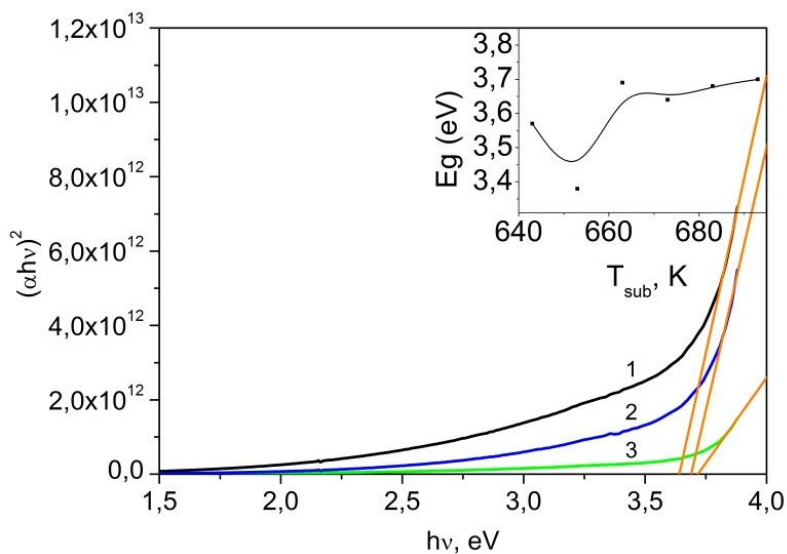


Рисунок 3.26 - Типові залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для зразків оксиду магнію, отриманих при температурах підкладки $T_s = 643$ К (1), 663 К (3), 673 К (2),.

На рис. 3.27 наведені спектри фотолюмінесценції від плівок оксиду магнію. Відповідні вимірювання проводилися при кімнатній температурі.

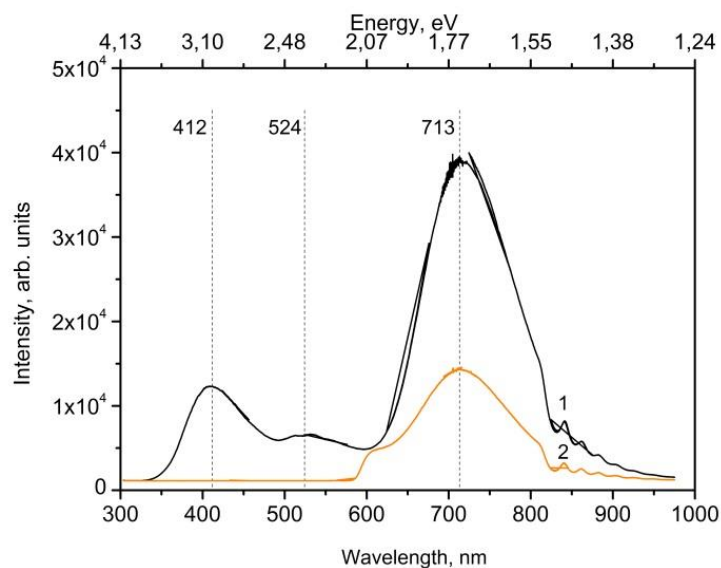


Рисунок 3.27 - Типові спектри ФЛ від плівки MgO (1) і скляної підкладки

(2)

Як видно з рисунку на спектрах фотолюмінесценції спостерігалися піки випромінювання при довжині хвилі 412 нм (3.00 еВ) та 524 нм (2,38 еВ). Пік з енергією 3,00 еВ, пов'язаний з захопленими дірок іонними вакансіями магнію, що діють як акцептори (F^+ центр). Широкий пік емісії при 524 нм обумовлений наявністю F^- центрів, пов'язаних з іонними вакансіями кисню. Ці дані досить добре корелюють з результатами інших робіт [99–101]. Для того, щоб виключити вплив підкладки на результати вимірювань був досліджений спектр фотолюмінесценції скла. Як видно з рис. 3.27, пік при довжині хвилі 713 нм на спектрах від MgO точно відповідає піку на спектрах від скла, хоча його інтенсивність і є дещо вищою.

3.8 Структурні дослідження плівок Zn_2SnO_4

Морфологія поверхні, структурні, оптичні властивості та стехіометрія плівок цинк станат визначаються фізико-технологічними режимами їх нанесення [102]. Найбільш важливими з цих параметрів є: швидкість розпилення прекурсору, тривалість осадження та температура підкладки. Нами вивчався вплив останньої величини на властивості тонких шарів.

У результаті дослідження морфології поверхні та перерізу плівок (рис. 28, a-d) було встановлено, що шари мають полікристалічну структуру з розміром зерна що не перевищував 300-400 нм, а їх ріст відбувається пошарово. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів в зразках збільшується. На поверхні плівок спостерігаються фігури росту, які у ряді випадків мають шестикутну форму (рис. 28, a-c). Товщина плівок ZTO змінюється в інтервалі $d = 177-1603$ нм (рис. 28, e-f). Як видно з рисунків g-h морфологія поверхні плівок і їх шорсткість теж визначаються температурою підкладки.

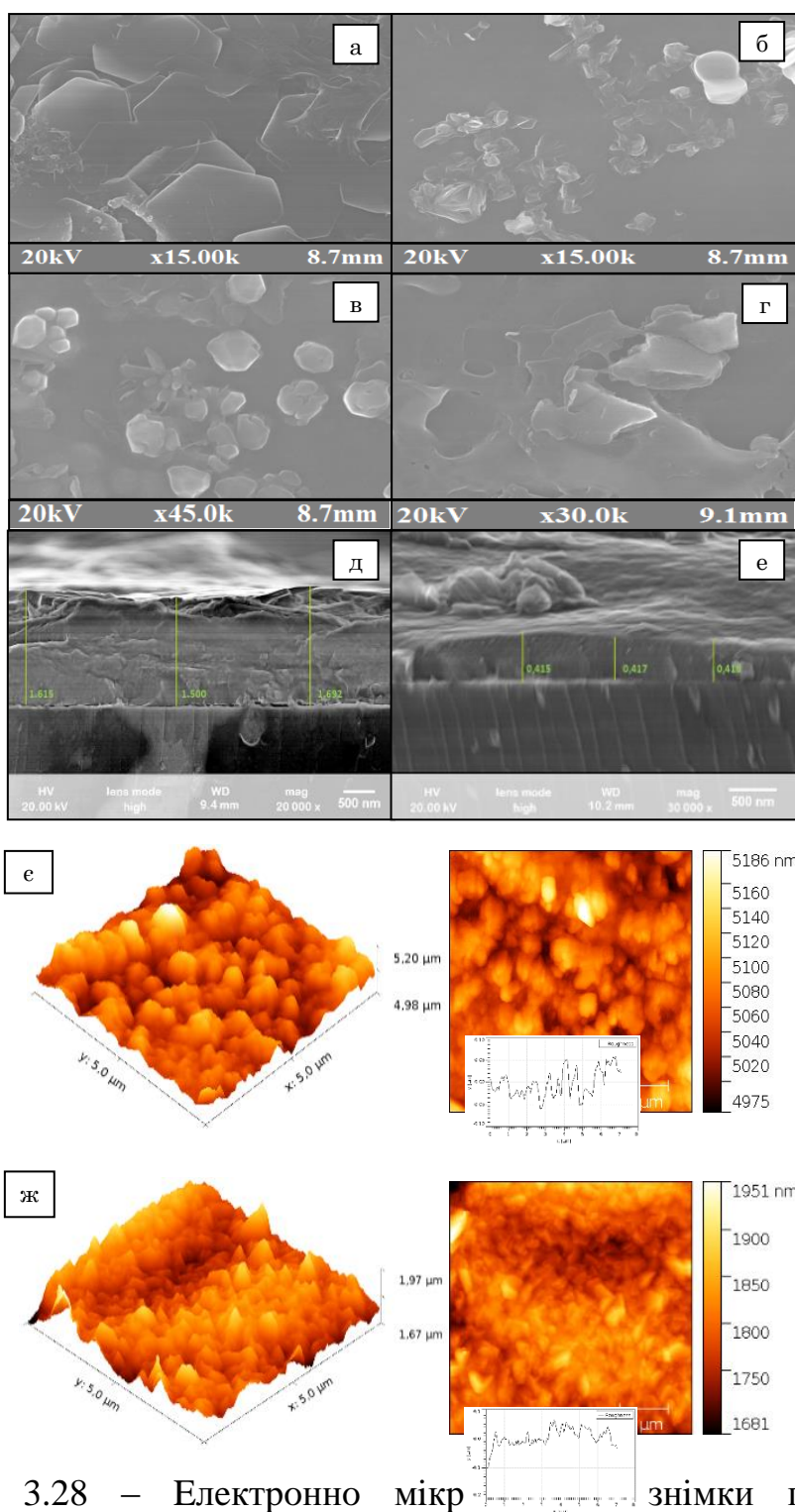


Рисунок 3.28 – Електронно мікр знімки поверхні (а-г), фрактограми (д-е) та атомно-силові зображення (є, ж) плівок ZTO, отриманих при T_s , °C: 250 (а), (д), (є); 300 (б), (е); 350 (в), (ж); 400 (г)

Типові характеристичні спектри від досліджених плівок та підкладки на

якій вони отримувалися наведені на рис. 3.9. Як видно з рисунку на спектрах наряду з лініями, які належать матеріалу плівок, спостерігаються лінії від елементів, що присутні у підкладці.

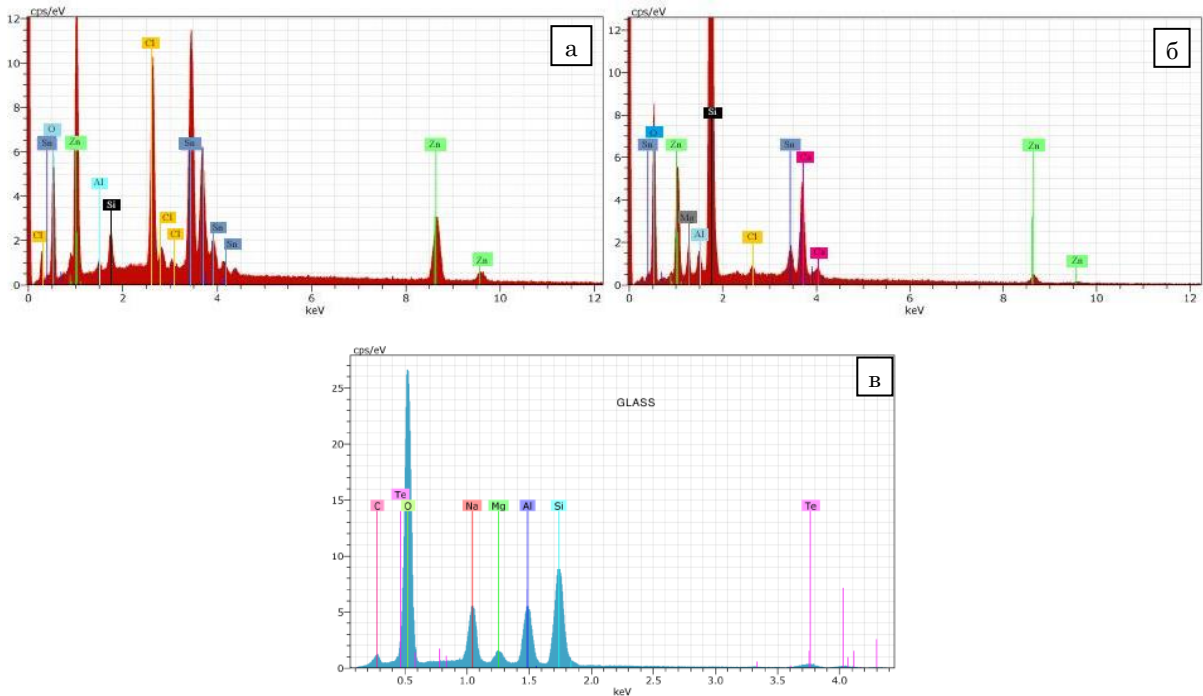


Рисунок 3.29 — Typical EDX spectra від плівок, отриманих при T_s , °C: 250 (а), 350 (б) та підкладки зі скла (в)

Одержані спектри у подальшому були використані нами для визначення атомних концентрацій компонентів у плівках та їх відношення. Вимірювання проводилися у 3 точках зразка, а потім їх результати усереднювалися. Сканування поверхні зразків показало, що вони є однорідними за складом по всій площі плівки.

Для оцінювання складу плівок використовувалося відношення атомних концентрацій елементів C_{Zn}/C_{Sn} , C_{Zn}/C_O та C_{Zn+Sn}/C_O , які наведені в таблиці 3.10. Як видно з таблиці, відношення концентрації цинку до концентрації олова у шарах, отриманих при температурі 300-350 °C ($C_{Zn}/C_{Sn} = 1.93-1.98$), близьке до теоретичного (2). Одночасно відношення концентрації кисню до концентрації

металів C_{O}/C_{Zn+Sn} суттєво перевищує теоретичне значення. Це може бути обумовлено двома причинами: або плівки дійсно перенасичені киснем або враховується кисень який знаходиться у підкладці, оскільки досліджені зразки були досить тонкими. Нажаль, визначити приналежність кисню нам не вдалося.

Таблиця 3.10 – Елементний склад плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки

$T, ^\circ C$	Відношення атомних концентрацій			
	C_{Zn}/C_{Sn}	C_{O}/C_{Zn}	C_{O}/C_{Sn}	C_{O}/C_{Zn+Sn}
Довідникове	2	2	4	1,33
250	2,57	6,66	16,66	4,76
300	1,98	33,33	100	25
350	1,93	33,33	50	20
400	0,99	100	100	50
450	1,28	50	100	20

На рис. 3.30 представлені дифрактограми від плівок ZTO, нанесених на підкладки при різних температурах осадження. Як видно з рисунку, на дифрактограмах від плівок домінує лінія на кутах $(28,05-28,50)^\circ$. Також присутні менш інтенсивні лінії на кутах $(47,15-47,50)^\circ$ та $(55,55-56,45)^\circ$. Характер піків на дифрактограмах свідчить, що плівки станат цинку мають полікристалічну структуру. Нажаль, аналіз рентгенограм був проведений частково. Це пов'язано з відсутністю необхідної кількості дифракційних ліній для такого аналізу на дифрактограмах.

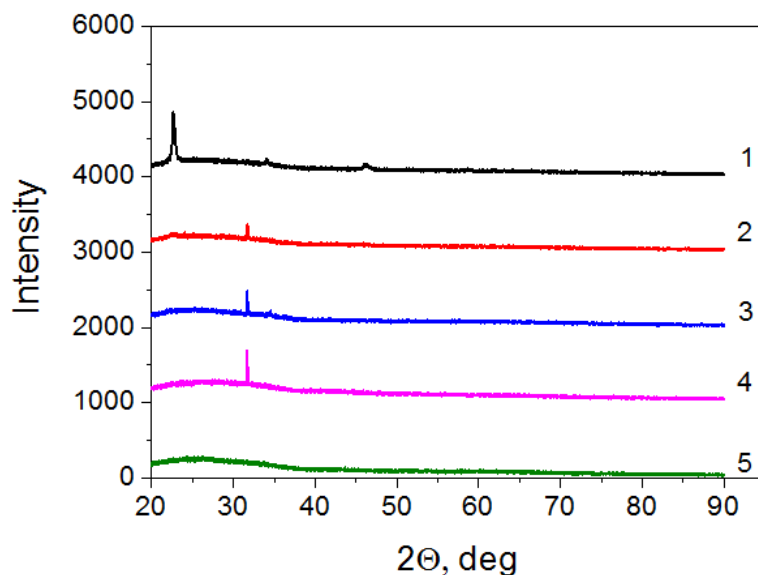


Рисунок 3.30 Дифрактограми від зразків, отриманих при T_s , °C: 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5)

3.9 Оптичні властивості плівок Zn_2SnO_4

Легування плівок ZnO атомами олова при малих концентраціях домішки приводить до утворення твердих розчинів заміщення, при більш високих концентраціях виникають сполуки $ZnSnO_3$, Zn_2SnO_4 (ZTO) [103]. Трикомпонентні оксидні сполуки ($A^{II}BO^{IV}$) мають *n*-тип провідності, хорошу провідність, обумовлену високою концентрацією вільних носіїв заряду, та гарні оптичні властивості. Це обумовлює широке коло їх застосувань для створення газових детекторів, детекторів вологості, матеріалів контактів літій-іонних батарей, фотокаталізаторів тощо [104,105]. На відміну від бінарних оксидів металів, ці сполуки є хімічно стабільними [106]. Трикомпонентні оксиди не містять рідкісних і екологічно небезпечних металів, елементи, що входять до її складу, широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку невисока. Саме

тому вони є перспективним матеріалом прозорої електроніки, оптоелектроніки, сенсорики та геліоенергетики.

Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки, наведені на рис. 3.31. Як видно з рисунку, досліджені двошарові структури скло – плівка, де шари напівпровідника нанесені при температурах $T_s = (250 - 450) \text{ }^\circ\text{C}$, характеризуються досить малим коефіцієнтом відбиття, який складає 6,7-14,4 % (рис. 3.31, а). Встановлено, що він зростає при зменшенні T_s . Це обумовлено слабко вираженим рельєфом поверхні високотемпературних шарів.

Спектри пропускання тонких шарів ZTO, отриманих при різних температурних режимах, наведені на рис. 3.31, б. Як видно з рисунку, при довжині хвилі випромінювання більшій 390 нм (енергіях, менших E_g матеріалу), відбувається різке зростання коефіцієнту пропускання плівок. У інтервалі довжини хвилі $\lambda = 400\text{-}1500$ нм він складає $T = 78\text{-}89\%$.

Аналіз залежностей $T(\lambda)$ показує, що при збільшенні температури підкладки коефіцієнт пропускання плівок ZTO зменшується. Мінімальний коефіцієнт пропускання мають шари, отримані при $T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$. Різниця значень коефіцієнтів пропускання плівок, отриманих при різних температурах, обумовлена їх різним фазовим складом, особливостями структури та субструктури. Найбільш високі значення T мають високотемпературні плівки, для яких була характерною знижена концентрація структурних дефектів, таких як дислокації та границі зерен.

Для прямозонних матеріалів, яким є ZTO ($m = 1/2$), було визначено оптичну ширину забороненої зони E_g напівпровідника. Її було знайдено шляхом екстраполяція лінійної частини графіка $(ah\nu)^2$ на вісь енергій (рис. 3.32). Крім того були проаналізована можливість різних переходів, що дозволені або заборонені правилами відбору. Однак лінійні ділянки були виявлені саме на кривих $(ah\nu)^2 - h\nu$ характерних для дозволених прямих переходів.

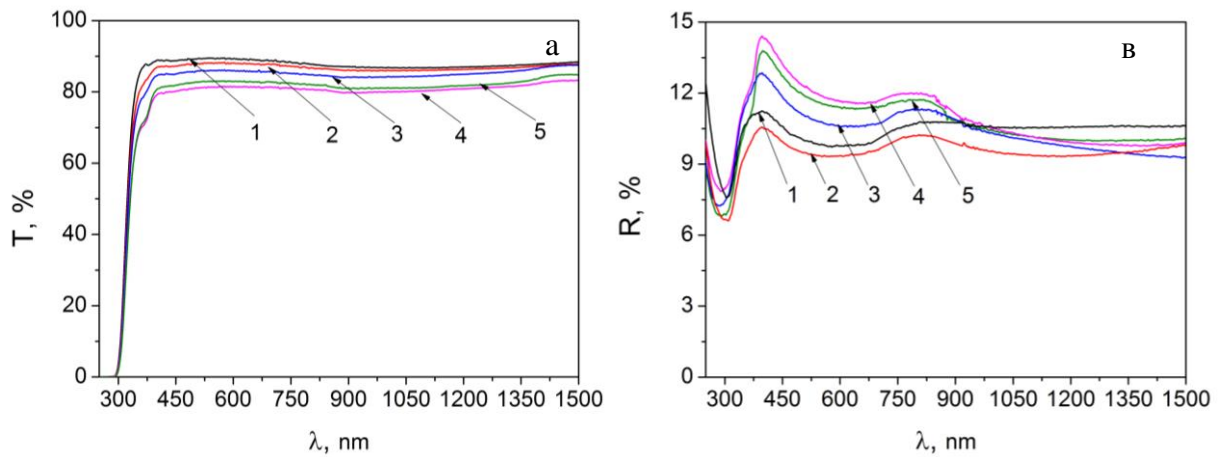


Рисунок 3.31 - Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання (а) та відбивання (б) плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки, T_s , °C: 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5)

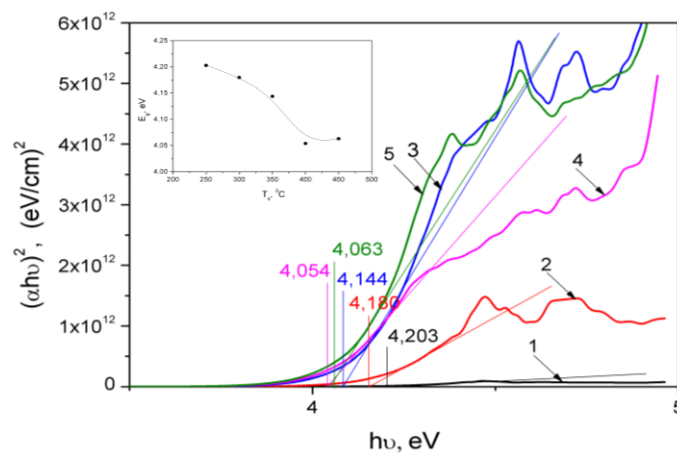


Рисунок 3.32 $-(ah\nu)^2 - h\nu$ залежності плівок, отриманих при різних температурах підкладки T_s , та залежність оптичної ширини забороненої зони матеріалу від температури підкладки T_s , °C: 250 (1); 300 (2); 350 (3); 400 (4); 450 (5)

Екстраполяція лінійних ділянок дозволила отримати наступні значення оптичної ширини забороненої зони матеріалу $E_g = (4,05-4,20)$ eV. Ці значення є дещо більшими ніж спостерігалися у монокристалічному ZTO ($E_g = 3,6$ eV), ZnO ($E_g = 3,37$ eV) та SnO₂ ($E_g = 3.54$ eV), але добре корелюють зі значеннями отриманими для плівок нанесених методом магнетронного

розпилення та відпалених при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($E_g = 4.1\text{ eV}$). У подальшому нами було побудовано залежність ширини забороненої зони сполуки від температури підкладки. (вставка на рис. 4). З даного рисунку видно, що ширина забороненої зони напівпровідника зменшується при підвищенні температури осадження шарів. Аналогічна залежність раніше спостерігалася нами у плівках сполук A_2V_6 [107] та була пов'язана з покращенням їх структурних характеристик.

З спектральні залежності коефіцієнтів відбивання $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ з використанням виразів (1) отримано значення коефіцієнтів екстинкції k та заломлення середовища n при різних λ , які наведені на рис. 3. З рисунку видно, що коефіцієнт екстинкції (рис. 3 а) зменшується зі збільшенням довжини хвилі випромінювання, крім цього його значення збільшується зі збільшенням температури нанесення зразків T_s . При довжині хвилі $\lambda > 380\text{ nm}$, що відповідає червоній межі фотоефекту, затухання падаючого світла майже не відбувається ($k \rightarrow 0$).

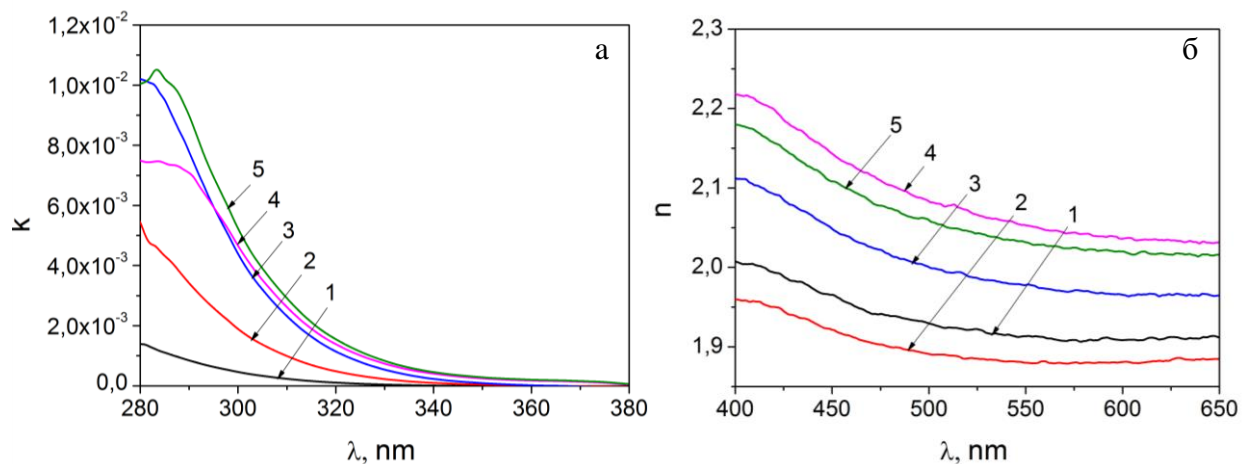


Рисунок 3.33 - Спектральні залежності коефіцієнтів екстинкції k (а) та заломлення n (б) плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки T_s , $^{\circ}\text{C}$: 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5)

Залежність коефіцієнту заломлення n середовища від λ носить спадаючий характер в діапазоні довжини хвилі $\lambda = 400\text{-}650\text{ nm}$ (рис. 3 б). Такий інтервал довжин хвиль відповідає області низького поглинання світла.

Значення n при $\lambda = 400$ нм змінюється від 2,23 до 1,96, що добре узгоджується з літературними даними [103].

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції, з використанням співвідношень (2), нами були знайдені реальна ε_1 та уявна ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок. Спектральні залежності цих параметрів представлені на рис. 3.34. Отримані криві є тотожними за характером до раніше наведених спектрів k та n .

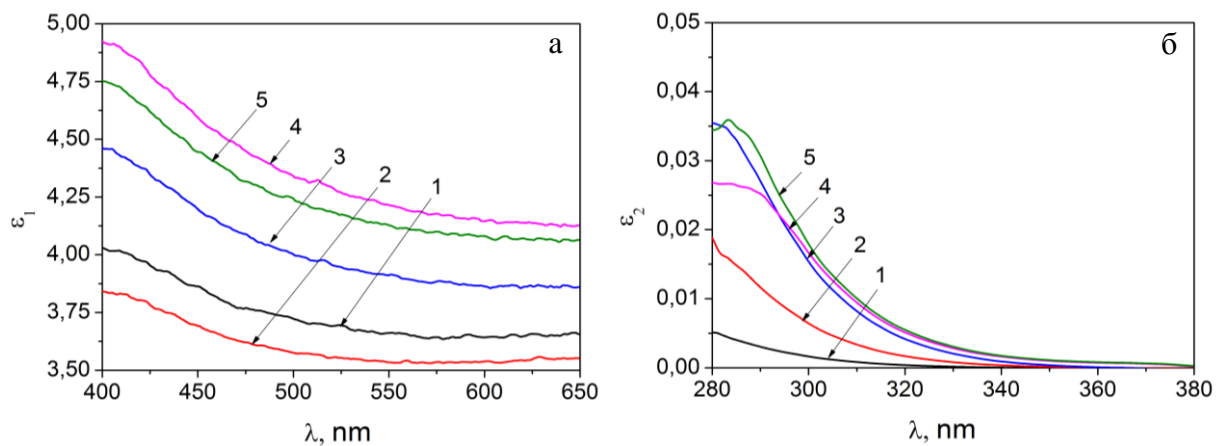


Рисунок 3.34 - Спектральні залежності реальної ε_1 (а) та уявної ε_2 (б) частини оптичної діелектричної сталої плівок, отриманих при різних температурах підкладки, T_s , °C: 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5)

Підкреслимо, що уявна частина діелектричної сталої матеріалу ε_2 є меншою майже на два порядки від її реальної частини ε_1 . При довжині хвилі $\lambda = 400$ нм значення реальної частини оптичної діелектричної сталої сполуки для різних зразків лежать в інтервалі $\varepsilon_1 = 4,8-3,8$, уявної в інтервалі $\varepsilon_2 = 0,019-0,051$ ($\lambda = 290$ нм).

Завдяки знайденим значенням ε_1 та ε_2 було побудовано спектральні залежності фактору розсіювання матеріалу за співвідношенням (3). З рис. 3.35 видно, що зі збільшенням частоти (енергії падаючих фотонів) значення $\tan \delta$ також збільшується. Більше того, чим вища температура підкладки, при якій отримані зразки, тим більшим є коефіцієнт розсіювання світла.

З використанням значень коефіцієнтів поглинання речовини (яке визначалося аналогічно описаному у [102]), були побудовані спектральні залежності коефіцієнтів оптичної провідності (σ) плівок станату цинку. Вираз для визначення σ має вигляд [108]:

$$\sigma = \frac{\alpha mc}{4\pi}, \quad (3.1)$$

де σ – оптична провідність тонких плівок;

α – коефіцієнт поглинання матеріалу;

c – швидкість світла у вакуумі.

Відповідні результати наведені на рис. 3.35 б. З цих залежностей видно, що в області низького поглинання значення σ зменшуються зі зростанням λ . Крім цього виявлено, що оптична провідність зразків збільшується зі зростанням T_s , при цьому максимальне значення цієї величини дорівнює $1,9 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

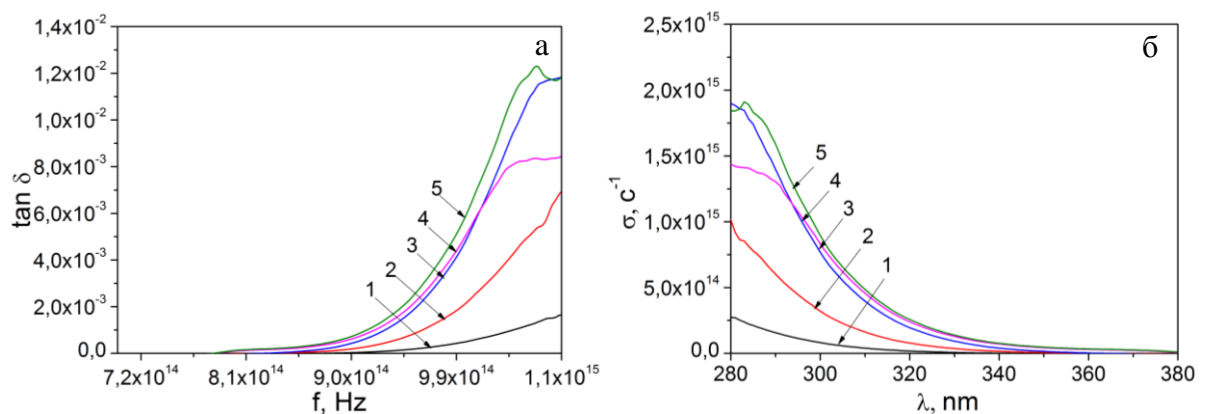


Рисунок 3.35 - Спектральні залежності фактору розсіювання (а) та оптичної провідності (б) плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки T_s , °C: 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5)

Відомо [108], що реальну частину діелектричної проникності можна представити у вигляді:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - B\lambda^2, \quad (3.2)$$

де $B = \frac{e^2 N}{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0 m^*}$; тут e – заряд електрона; N – концентрація вільних

носіїв заряду; ε_∞ – високочастотна діелектрична стала матеріалу; ε_0 – електрична стала; m^* – ефективна маса електрону.

Лінеаризація наведеної залежності у координатах $\varepsilon_1 = n^2$ від λ^2 дозволяє за перетином прямої з віссю ординат знайти значення ε_∞ , а за кутом її нахилу до осі абсцис значення B . Оскільки єдиною невідомою у виразі, що описує параметр B , є відношення концентрації вільних носіїв заряду N до ефективної маси m^* носіїв заряду у матеріалі, легко знайти цю величину.

На побудованих залежностях ε_1 від λ^2 (рис. 3.36) дійсно виявляються лінійні ділянки в області $2,55 \cdot 10^5 < \lambda^2 < 4,25 \cdot 10^5 \text{ нм}^2$. Кут нахилу, проведеною у цій області прямої до осі абсцис, дозволив визначити відношення N/m^* , а точка перетину з віссю ординат – значення ε_∞ (див. табл. 3.1).

Використовуючи, для опису високочастотних діелектричних характеристик сполуки, математичну модель гармонічних осциляторів [109], можна визначити параметри цих осциляторів. Нижче наведена залежність між коефіцієнтом заломлення середовища і енергією гармонічного осцилятора:

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2}, \quad (3.3)$$

де E_d – дисперсійна енергія, що характеризує середню енергію міжзонних оптичних переходів; E_0 – ефективна енергія дисперсії осцилятора.

Лінеаризація співвідношення (6) дозволяє знайти дисперсійні енергії матеріалу E_0 та E_d . Для цього було побудовано експериментальні залежності $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ (рис. 3.36). Значення $(E_0 E_d)^{-1}$ та кут нахилу E_0/E_d визначалися шляхом екстраполяції лінійних ділянок отриманих кривих.

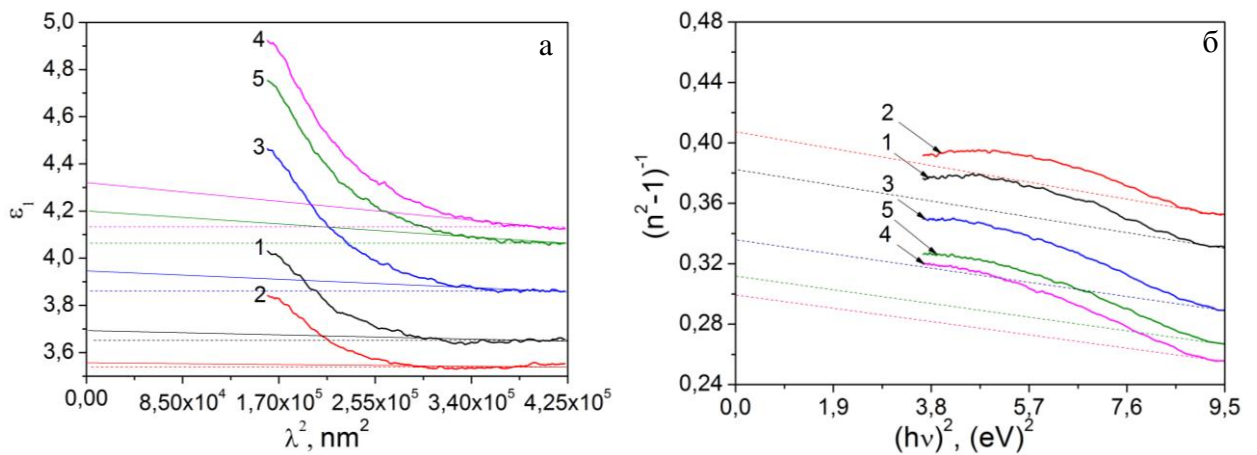


Рисунок 2.36 - Залежність ε_1 від λ^2 (а) та $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ (б) для плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки, T_s , °C: 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4), 450 (5)

Енергія осцилятора E_0 пов'язана з середнім значенням оптичної ширини забороненої зони матеріалу (E_g), в моделі Wemple-Didomenico [109]. Таким чином, з використанням параметру E_0 можна знайти цю величину:

$$E_g = \frac{E_0}{2}, \quad (3.4)$$

У табл. 3.11 зведені розраховані енергетичні параметри, що отримані для досліджених плівок станату цинку. Результати визначення ширини забороненої зони матеріалу двома незалежними методами (із залежностей $(ah\nu)^2 - h\nu$ [102] та за моделлю Wemple-Didomenico) добре корелюють між собою. Встановлено, що дисперсійна енергія осциляторів стрімко зростає зі збільшенням температури підкладки. Протилежним чином веде себе ефективна енергія дисперсії – зменшується зі зростанням T_s .

Таблиця 3.11 – Значення E_0 та E_d для тонких плівок ZTO

$T_s, ^\circ\text{C}$	$N/m^*, \text{m}^{-3}$	ε_∞	E_o, eV	E_d, eV	E_g, eV	$E_g^{\text{opt}}, \text{eV} []$
250	$2,45 \cdot 10^{37}$	3,65	8,44	975,26	4,22	4,21
300	$9,93 \cdot 10^{36}$	3,54	8,39	846,70	4,19	4,18
350	$6,03 \cdot 10^{37}$	3,86	8,23	1206,73	4,11	4,15
400	$1,27 \cdot 10^{38}$	4,13	8,13	1477,79	4,06	4,05
450	$8,94 \cdot 10^{37}$	4,06	8,12	1353,28	4,05	4,04

Розрахунок значень ε_∞ , проведений раніше, дає можливість оцінити час діелектричної релаксації носіїв у матеріалі та побудувати його спектральні залежності [109]:

$$\tau = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{\omega \varepsilon_2}, \quad (3.5)$$

де ω – циклічна частота.

Типові залежності τ від енергії падаючих квантів світла для зразків, отриманих при температурах $T_s = 250 ^\circ\text{C}$ та $350 ^\circ\text{C}$ наведені на рис. 3.37. Видно, що чим вище температура підкладки, тим більше значення τ у зразках.

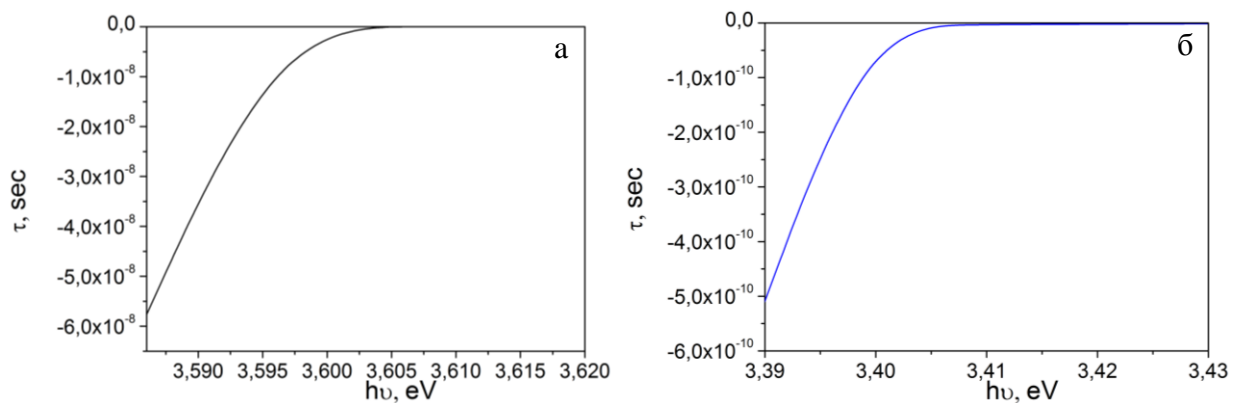


Рисунок 3.37 - Залежність τ від $h\nu$ плівок ZTO, отриманих при температурі підкладки $T_s = 250 ^\circ\text{C}$ (а) та $350 ^\circ\text{C}$ (б)

Таким чином, в результаті проведених досліджень плівок ZTO, нанесених методом спреї-піролізу, вперше було визначено ряд оптичних констант матеріалу, які можуть бути використані при розробці цілого ряду приладів оптоелектроніки.

ВИСНОВКИ

1. В роботі методами скануючої електронної мікроскопії, дифрактометрії, рентгеноспектральної енергодисперсійної та оптичної спектроскопії досліджені плівки халькогенідів цинку та кадмію, отримані методами спреї-піролізу (MgO, ZnO, ZnO(Sn)) та випаровування у КЗО (CdSe, ZnSe) на неорієнтованих підкладках. Досліджено вплив температури підкладки на розміри кристалів, фазовий склад, якість текстури, розміри ОКР плівок, період кристалічної ґратки, оптичні характеристики плівок та ширину забороненої зони матеріалу.

2. Дифрактометричний аналіз показав, що плівки CdSe, одержані в інтервалі температур $T_s = (373-873)$ К, мають гексагональну, а плівки ZnSe, відповідно, кубічну структуру. У низькотемпературних шарах CdSe ($T_s=373-473$ К) та високотемпературних ZnSe ($T_s>773$ К) виявляються сліди метастабільної фази, концентрація якої складає 0,7-3,3% (для CdSe - сфалерит, для ZnSe – вюрцит). Встановлено, що період ґратки матеріалів при збільшенні температури підкладки змінюється наступним чином: CdSe – $a = (0,43036-0,43166)$ нм; $c = (0,69987-0,70246)$ нм; ZnSe – $a = (0,56557-0,56864)$ нм.

3. З використанням апроксимаційного методу Холла та методу потрійної згортки були визначені розміри ОКР, рівень мікронапружень та концентрація дислокацій в плівках CdSe та ZnSe.

- встановлено, що ОКР в плівках CdSe мають витягнуту у напрямі кристалографічної осі c форму, близьку до циліндричної. При підвищенні температури конденсації діаметр циліндрів збільшується, досягаючи $L_{(100)}=200$ нм у плівках, отриманих в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних, при $T_s=773$ К. Одночасно, висота циліндрів у цих шарах зменшується від $L_{(002)}>200$ нм ($T_s=373$ К) до $L_{(002)}\sim 62$ нм ($T_s=873$ К);

- розмір ОКР у досліджених плівках ZnSe змінюється в інтервалі $L=41-89$ нм, рівень мікродеформацій складає $\varepsilon=(0,55- 2,32) \cdot 10^{-3}$. При цьому, залежність $L_{(111)}(T_s)$ має вигляд кривої з максимумом при температурі підкладки $T_s=780$ К.

4. Побудовані спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання $T(\lambda)$, відбиття $R(\lambda)$, поглинання $\alpha(\lambda)$, заломлення $n(\lambda)$, реальної $\varepsilon_1(\lambda)$ та уявної $\varepsilon_2(\lambda)$ частин оптичної діелектричної сталої плівок CdSe, ZnSe, отриманих методом КЗО. Встановлено, що плівки ZnSe при $\lambda > 650$ нм мають досить високий коефіцієнт пропускання, який наближається до 70–80%. Показано що $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ – залежності плівок ZnSe екстраполюються однією лінією, в той час як CdSe мають дві лінійні ділянки. Менші значення $E_{g1} = (1,67-1,74)$ еВ відповідають ширині ЗЗ CdSe, а більші $E_{g2} = (1,87-2,25)$ еВ переходам носіїв заряду збуджених світлом між зоною провідності та відщепленою внаслідок спин–орбітальної взаємодії нижньою валентною зоною матеріалу (точка Γ_7). Ширина ЗЗ ZnSe виявилась рівною $E_{g1} = (2,57-2,62)$ еВ.

5. В результаті дослідження плівок ZnO отриманих методом спреї–піроліза встановлено, що вони мають нанокристалічну структуру з розмірами зерен (9–25) нм, який збільшується при зростанні температури підкладки. Плівки були однофазними та містили гексагональну фазу ZnO. В шарах спостерігалася аксіальна текстура росту [100] при $T_s \leq 573$ К та [002] при $T_s \geq 623$ К. При зміні температури підкладки розмір ОКР плівок збільшувався, приймаючи значення: $L_{(100)} = (13-21)$ нм, $L_{(200)} = (9-25)$ нм, $L_{(110)} = (13-19)$ нм. Показано, що експериментальні значення сталої ґратки матеріалу $a = 0,32477-0,32554$ нм, $c = 0,51507-0,52111$ нм, $c/a = 1,5822-1,6046$ досить добре корелюють з даними наведеними у довіднику. Розраховані значення ширини забороненої зони плівкового матеріалу знаходяться в інтервалі $E_g = (3,18-3,30)$ еВ.

6. Результати раманівських досліджень показали, що на спектрах від досліджених плівок присутні дві інтенсивні фононні моди: $E_2^{high}(O)$ та

$E_2^{low}(Zn)$. Крім того, наявні фононні моди з меншою інтенсивністю: E_2^{high} - E_2^{low} , $E_I(TO)$, $A_I(LO)$ та $E_I(LO)$. FTIR-спектроскопія показала присутність вібраційної моди Zn-O та C-Cl у плівках отриманих у всьому діапазоні T_s . Встановлено, що на спектрах від шарів нанесених при $T_s > 573$ К відсутня вібраційна мода C-O, яка спостерігалася при нижчих T_s . Це свідчить про повне розкладання прекурсору біля поверхні підкладки та відсутність елементів ацетатної групи в високотемпературних плівках ZnO.

7. Встановлено, що тонкі шари MgO мають однофазну структуру кубічної модифікації. Для них характерною є текстура росту [111]. Стала кристалічної ґратки матеріалу плівок змінюється в інтервалі $a = 0.42154$ - 0.42270 нм. При цьому виявлено тенденцію до деякого збільшення a в інтервалі температур $T_s = 640$ - 660 К, з наступним зменшенням цих значень при більших температурах. Встановлено, що розмір ОКР та рівень мікродеформацій у напрямі перпендикулярному кристалографічним площинам (111) у плівках складав $L \sim 16,2$ - $42,8$ нм та $\varepsilon \sim (1,89$ - $4,35) \cdot 10^{-3}$ відповідно.

Дослідження оптичних властивостей плівок MgO, свідчить, що шари нанесені при температурі підкладки вищої 663 К, мають високі значення коефіцієнту пропускання (80-90%) в широкому діапазоні довжини хвилі. Оптична ширина забороненої зони зразків складала $E_g = 3,64$ - $3,70$ еВ, що значно менше ніж у масивного монокристалічного матеріалу. При цьому спостерігалася тенденція до збільшення E_g при зростанні температури нанесення плівок. На спектрах фотолюмінесценції спостерігалися піки випромінювання при довжині хвилі 412 нм (3.00 еВ) та 524 нм (2,38 еВ), які пов'язані з захопленням носіїв заряду позитивно та негативно зарядженими F^- центрами.

8. Досліджені оптичні властивості полікристалічних плівок ZTO, нанесених методом спреї-піролізу. Побудовано спектральні залежності наступних величин: $k(\lambda)$, $n(\lambda)$, $\varepsilon_1(\lambda)$ і $\varepsilon_2(\lambda)$ та встановлено вплив на їх вигляд температури осадження плівок T_s . З використанням моделі Wemple-

Didomenico розраховані дисперсійні енергії E_o та E_d оксиду. Двома незалежними методами визначено ширину забороненої зони матеріалу. Встановлено, що вона зменшується від 4,21-4,22 до 4,04 - 4,05 eV при зростанні T_s від 250 °C до 450 °C. Розраховано значення оптичної провідності матеріалу при різній довжині хвилі. Встановлено, що час діелектричної релаксації носіїв у плівках зі зростанням T_s зменшується. Знайдені основні оптичні параметри плівок ZTO можуть бути використані при проектуванні та конструюванні приладів оптоелектроніки та геліоенергетики.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Берченко Н.Н. Справочные таблицы / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Середин. – Москва: Воениздат, 1982. – 208 с.
2. Комарь В.К. Монокристаллы группы A_2B_6 . Выращивание, свойства, применение/ В.К. Комарь, В.М. Пузиков. – Харьков: Институт монокристаллов, 2002. – 244 с.
3. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors. V.3. II–VI compound Semiconductors / S. Adachi. – New York, Boston: Kluwer Academic publishers, 2004. – 1472 p.
4. Adachi S. Properties of group – IV, III–V and II–VI semiconductors / S.Adachi. – New York: John Wiley & Sons, 2005. – 387 p.
5. Bhargava R.N. Properties of wide–bandgap II–VI semiconductor / R.N.Bhargava. – London: INSPEC, 1997. – 320 p.
6. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН. – 1974. – Т. 113 (1). – С. 129 – 155.
7. Kasap S. The Springer handbook of electronic and photonic materials / S. Kasap, P. Capper. – Berlin: Springer, 2007. – 1406 p
8. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П.Калинкин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. – 311 с.
9. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учебное пособие для вузов / М.П.Шаскольская. – Москва: Высшая школа, 1984. – 376 с.
10. Морозова Н.К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н.К.Морозова, В.А. Кузнецов. – Москва: Наука, 1987. – 200 с.
11. Panchekha P.A. Structure and technology problems of A_2B_6 semiconductor films / P.A. Panchekha // Functional materials. – 2000. – V.7, №2. – P. 1–5.
12. Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-

- blende CdTe thin films / Y. Yan, M. Al-Jassim, K. Jones [et al.] // *Appl. Phys. Letter.* – 2000. – V.77(10). – P. 1461 – 1463
13. Панчева П.А. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия конденсированных из ионно–молекулярного потока / П.А. Панчева, О.Г.Алавердова, В.И. Гнидаш // *УФЖ.* – 2000. – Т.45, №1. – С. 75–80.
 14. Karazhanov S.Zh. Ab initio studies of band parameters of АІІВV and АІВVI zinc–blende semiconductors / S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon // *ФТП.* – 2005. – Т.39, В.2. – С. 177–188
 15. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., et al // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 89. – P. 041301.
 16. A. B. Djurisi. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications / A.B. Djurisi, A. M. C. Ng, X. Y.Chen // *Progress in Quantum Electronics.* – 2010. – V. 34. – P. 191–259.
 17. Євтушенко А.І. ZnO–детектори ультрафіолетового випромінювання / А.І. Євтушенко, Г.В. Лашкарьов, В.Й.Лазоренко, В.А. Карпина, В.Д. Храновський // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т.9. – С.869–882.
 18. A. Moezzi. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications / A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie // *Chemical Engineering Journal.* – 2012. – V. 22 – P. 185– 186.
 19. R. Scheer. Chalcogenide Photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices / R. Scheer, H.–W. Schock // *WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.* – 2011. – p. 175–179.
 20. S. Vihodceva. Cotton textile surface investigation before and after deposition of the ZnO coating by sol–gel method / S. Vihodceva, S. Kukle, // *J. Nano–Electron. Phys.* – 2013. – V. 5 No 1. – P. 01006.
 21. J. D. Fan. Solution–growth and optoelectronic properties of ZnO: Cl and ZnS core–shell nanowires with tunable shell thickness / J. D. Fan, C. Fabrega, R. Zamani, A. Shavel, at al. // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 555. – P. 213.
 22. Chitanu E. Obtaining thin layers of ZnO with magnetron sputtering method / Chitanu E. at al. // *International journal of computers.* – 2010. – V. 4. – P.

- 243–250.
23. Rogozin I.V. Preparation of ZnO:N films by radical–beam gettering epitaxy method / Rogozin I.V. // *Semiconductor Physics and Technology*. – 2010. – V. 41. – P. 924 – 928 (In Russian)
 24. Yousif A.A. Nanostructure Zinc Oxide with Cobalt Dopant by PLD for Gas Sensor Applications / A.A. Yousif¹, N.F. Habubi¹, A.A. Haidar // *Journal Of Nano– And Electronic Physics*. – 2012. – V.4. – P.02007–1–6.
 25. Tuomisto F. Observation of Zn vacancies in ZnO grown by chemical vapor transport / F. Tuomisto, K. Saarinen, K. Grasza, A. Mycielski // *phys. stat. sol.* – 2006. – V.243. – P.794–798.
 26. Berestok, T.O. Structural properties of ZnO thin films obtained by chemical bath deposition technique / Berestok, T.O., Kurbatov, D.I., Opanasyuk, N.M. , Pogrebnjak, A.D., Manzhos, O.P., Danilchenko, S.M. // *Journal of Nano– and Electron Physics*. – 2013. – V. 5(1). – P. 01001–01004.
 27. Yi S. Low-temperature growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition / S. Yi, S. Choi, J. Jang [et al.] 2007. – № 3. – P. 705–710
 28. Opanasyuk A. S. Structural and Sub–structural Features of Chemically Deposited Zinc Oxide Thin Films/ A. S. Opanasyuk, T. O. Berestok, P. M. Fochuk, A. E. Bolotnikov, R. B. James // *Proc. of SPIE*. – 2013. – V. 8823. – P. 88230Q1.
 29. Singh. P. Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis / P. Singh, A. Kaushal, D. Kaur [et al.] 2009. – P. 11–15
 30. Kumari V. Laser Induced Nonlinear Optical Properties Of Zinc Oxide Thin Film Prepared By Sol–Gel Method / V. Kumari, V. Kumar, B.P. Malik, D. Mohan, R.M. Mehra // *J. Nano– Electron. Phys.* – 2011. – V.3. – P.601–609.
 31. Yang M. Growth of ZnO nanorods on fl uorine-doped tin oxide substrate without catalyst by radio-frequency magnetron sputtering / M. Yang, H.C. Kim, S. Hong // *Thin Solid Films*. – 2014. – P. 79–83
 32. Верменичев Б.М. Электрофизические свойства гетеро структур n–ZnO/p–Cu / Б.М. Верменичев, О.Л. Лисицкий, М.Е. Кумеков,

- С.Е.Кумеков, Е.И. Теруков, С.Ж. Токмолдин // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т.41. – С.298–300.
33. Ma Q. L. Ultrasonic synthesis of fern-like ZnO nanoleaves and their enhanced photocatalytic activity / Q. L. Ma, R. Xiong, B.-g. Zhai, Y. M. Huang // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 324. – P. 842–848.
 34. Che H. Optical Properties of ZnO-Alloyed Nanocrystalline Films / H. Che, J. Huso, J.L. Morrison [et al.] // *J. Nanomater.* – 2012. – P. 1–8
 35. Bhargava R.N. Bandgap Engineering and Doping of ZnO and ZnOS Nanocrystals / R.N. Bhargava, D. Haranath, A. Mehta [et al.] // *J. Korean Phys. Soc.* – 2008. – № 5. – P. 2847
 36. Benramache S. Preparation of transparent , conductive ZnO : Co and ZnO : In thin films by ultrasonic spray method / S. Benramache, B. Benhaoua, H. Bentrach [et al.] // *J. Nanostructure Chem.* – 2013. – P. 1–7
 37. S.E. Derenzo. Development of ZnO:Ga as an ultra-fast scintillator / E.D. Bourret-Courchesne, S.E. Derenzo, M.J. Weber // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2009. – V. 601. – P. 358–363.
 38. Chen M. Dependence of structural , electrical , and optical properties of ZnO : Al films on substrate temperature / M. Chen, X. Wang, Z.L. Pei [et al.] // *J. Mater. Res.* – 2001. – P. 2118–2123
 39. C.X. Luo. Controllable preparation and sterilization activity of zinc aluminum oxide nanoparticles / C.X. Luo, J.K. Liu, Y. Lu, C.S. Du // *Materials Science and Engineering: C*. – 2012. – V. 32. – P. 680–684.
 40. Wang W.B. Highly conformal magnesium oxide thin films by low-temperature chemical vapor deposition from Mg(H₃BNMe₂BH₃)₂ and water / Y. Yang, A. Yanguas-Gil, N.N. Chang, G.S. Girolami, J.R. Abelson // *Appl. Phys. Lett.* – 2013 – V. 102 – P. 101605
 41. Parkin S. S. P. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. / S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula [et al.] // *Nature materials*. — 2004. — V 3, №12. — P. 862–867.
 42. Vuoristo P. Adhesion and structure of RF-sputtered magnesium oxide

- coatings on various metal substrates / P. Vuoristo // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1986. — V. 4, №6. — P. 2932.
43. Costache M. V. All magnesium diboride Josephson junctions with MgO and native oxide barriers / M. V. Costache, J.S. Moodera // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — № 8. — P. 82508
44. Yamamori H. Improvement of uniformity of NbCN/MgO/NbCN Josephson junctions for large-scale circuit applications / H. Yamamori, A. Shoji // *Supercond. Sci. Technol.* — 1999. — № 11. — P. 877–879
45. Sugiyama K. Ammonia synthesis by means of plasma over MgO catalyst / K. Sugiyama, K. Akazawa, M. Oshima[et al.] // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. — 1986. — V. 6, №2. — P. 179–193.
46. Nibbelke R.H. The oxidative coupling of methane over MgO-based catalysts: a steady-state isotope transient kinetic analysis / R.H. Nibbelke, J. Scheerová, M.H.J.M de Croon, G.B. Maroon // *J. Catal.* . — 1995. — V. 156. — P. 106.
47. Mahadeva S. Magnetism of amorphous and nano-crystallized dc-sputter-deposited MgO thin films / S. Mahadeva, J. Fan, A. Biswas[et al.] // *Nanomaterials*. — 2013. — V. 3, №3. — P. 486–497
48. Lukaszew R. Epitaxial growth of (001) and (111) Ni films on MgO substrates / R. Lukaszew, V. Stoica [et al.] // *MRS Proc.* — 2000. — № 1. — P. 1–6
49. Li Y. Preparation of network-like MgO nanobelts on Si substrate / Y. Li, Y. Bando, T. Sato [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2002. — № 1–2. — P. 141–145
50. Fujii E. Preferred orientations and microstructure of MgO films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition / E. Fujii, a Tomozawa, H. Torii [et al.] // *Thin Solid Films*. — 1999. — № 1–2. — P. 85–90
51. Ю.З. Бубнов. Вакуумное напыление плёнок в квазизамкнутом объеме / Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос [и др.]. — Москва: Советское радио, 1975. — 60 с.
52. Lopez-Otero A. Hot wall epitaxy / A. Lopez-Otero [et al.] // *Thin Solid*

- Films. – 1978. – № 1. – P. 3–57
53. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения / Ф.Вейнберг.– Москва: Мир, 1973. – 427 с
 54. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н.Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
 55. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство / Л.И. Миркин. – Москва: Наука, 1976. – 326 с.
 56. Каган А.С. Применение тройной свертки в методе аппроксимации формы профилей рентгеновских дифракционных линий / А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель // Заводская лаборатория. – 1980. – Т.46, №10. – С. 903–906.
 57. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Панков Ж. – Москва: Мир, 1973. – 456 с.
 58. Rusu G.I. Structural characterization and optical properties of ZnSe films / G.I. Rusu, M. Diciu, C. Pirghie [et al] // Appl. Surf. Sci. – 2007. – V. 253. – P. 9500 – 9505.
 59. Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards) Published by the International Centre for diffraction data USA 1988 P432 /
 60. Sarmah K. Structural characterization of thermally evaporated CdSe thin films / K. Sarmah, R. Sarma, H.L. Das [et al.] // Chalcogenide Lett. – 2008. – № 8. – P. 153–163
 61. Patel K.D. Deposition of CdSe thin films by thermal evaporation and their structural and optical properties / K.D. Patel, M.S. Jani, V.M. Pathak [et al.] // Chalcogenide Lett. – 2009. – № 6. – P. 279–286
 62. Subbaiah Y.P.V. Subbaiah Close-spaced evaporated ZnSe films: Preparation and characterization / Y.P.V. Subbaiah, P. Prathap, M. Devika [et al.] // Phys. B Condens. Matter. – 2005. – № 1–4. – P. 240–246

63. Opanasyuk A.S. Characteristics of structure formation in zinc and cadmium chalcogenide films deposited on nonorienting substrates / A.S. Opanasyuk et al. // *Crystallogr. Reports.* – 2012. – № 7. – P. 927–933
64. Shaha R.K. Chemical and structural characterization of CdSe thin films /, R. Srivastava [et al.] // *J. Ovonic Res.* – 2008. – № 6. – P. 129–139
65. Kokate A. V. Structural, compositional, and optical properties of electrochemically deposited stoichiometric CdSe thin films from non-aqueous bath / A. V. Kokate, U.B. Suryavanshi, C.H. Bhosale // *Sol. Energy.* – 2006. – № 2. – P. 156–160
66. Suthan K. Substrate temperature dependent structural and optical properties of ZnSe thin films by electron beam evaporation technique / K. Suthan, V. Natarajan, P. K. [et al.] // *J. Korean Phys. Soc.* – 2009. – № 4. – P. 1577
67. Kotb H.M. Annealing temperature dependence of the optical and structural properties of selenium-rich CdSe thin films / H.M. Kotb et al. // *J. Alloys Compd.* – 2012. – № 1. – P. 115–120
68. Khairnar U. Optical Properties of Polycrystalline Zinc Selenide Thin Films / U. Khairnar [et al.] // *Mater. Sci. Appl.* – 2012. – № 1. – P. 36–40
69. Raturi A.K. Structural, optical and photoconducting properties of sprayed CdSe films / A.K. Raturi, R. Thangaraj, A.K. Sharma [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1982. – № 1. – P. 55–64
70. Perna G. Reflectance and photoluminescence characterization of CdS and CdSe heteroepitaxial films deposited by laser ablation technique / G. Perna, V. Capozzi, S. Pagliara [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2001. – № 1–2. – P. 208–211
71. Ryzhikov V. Effects of annealing in zinc-vapor upon the electron spectrum formation of ZnSe(Te)-based scintillators / V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, K. Katrunov [et al.] // *Funct. Mater.* – 2002. – № 1. – P. 143 – 145
72. Venkatachalam S. Venkatachalam Structural, optical properties and VCNR mechanisms in vacuum evaporated iodine doped ZnSe thin films / S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* –

2007. – № 11. – P. 5137–5142
73. Venkatachalam S. Optoelectronic properties of ZnSe thin films / S. Venkatachalam, S. Agilan, D. Mangalaraj [et al.] // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2007. – № 2–3. – P. 128–132
74. Shapoval P. The conditions effect of obtaining CdS and CdSe films / P. Shapoval, R. Guminilovych, I. Yatshyshyn [et al.] // Chem. Chem. Technol. – 2013. – № 3. – P. 345–350.
75. Bacaksiz E. Effect of substrate temperature and post-deposition annealing on the properties of evaporated CdSe thin films / E. Bacaksiz, B.M. Basol, M. Altunbas [et al.] // Phys. Status Solidi Basic Res. – 2007. – № 2. – P. 497–504
76. Ryzhikov V. Studies of photoactive states of isovalently doped ZnSe crystals by the method of scanning photodielectric spectroscopy /, N. Starzhinskiy, O. [et al] Chugai [et al.] // Funct. Mater. – 2004. – № 3. – P. 563 – 566
77. Murali K.R. Pulse electrodeposited Zinc selenide films and their characteristics /, S. Dhanapandiyana, C. Manoharana [et al.] // Chalcogenide Lett. – 2009. – № 1. – P. 51–56
78. Ayouchi R. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon /, F. Martin, D. Leinen [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2003. – № 3–4. – P. 497–504
79. Stambolova I. Simple way for preparation of ZnO films by surfactant mediated spray pyrolysis / I. Stambolova, V. Blaskov, M. Shipochka [et al.] // Mater. Sci. Eng. B. – 2012. – № 13. – P. 1029–1037
80. Mariappan R. Influence of molar concentration on the physical properties of nebulizer-sprayed ZnO thin films for ammonia gas sensor / R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar [et al.] // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2013. – № 5. – P. 1328–1335
81. Kosyak V. Study of the structural and photoluminescence properties of CdTe polycrystalline films deposited by close-spaced vacuum sublimation / V.

- Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – № 10. – P. 1726–1730
82. Zahedi F. Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis: Effect of Precursor Concentration / F. Zahedi, R.S. Dariani, S.M. Rozati [et al.] // *Bull. Mater. Sci.* – 2014. – № 3. – P. 433–439
83. Bendall J.S. An investigation into the growth conditions and defect states of laminar ZnO nanostructures / J.S. Bendall, G. Visimberga, M. Szachowicz [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2008. – № 43. – P. 5259
84. Bedia A. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F.Z. Bedia, M. Aillerie [et al.] // *Opt. Mater. (Amst).* – 2014. – № 7. – P. 1123–1130
85. El Manouni A. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis / A. El Manouni, F.J. Manjón, M. Mollar [et al.] // *Superlattices Microstruct.* – 2006. – № 1–4. – P. 185–192
86. Lu J.G. ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition /, T. Kawaharamura, H. Nishinaka [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – № 1. – P. 1–10
87. Li Z. Lateral growth and optical properties of ZnO microcrystal on sapphire substrate / Z. Li, Z. Hu, F. Liu [et al.] // *Opt. Mater. (Amst).* – 2012. – № 11. – P. 1908–1912
88. Selected Powder Diffraction Data of Education Straining (Search Manual and Data Cards), Published by the International Centre for Diffraction Data USA 1997 JCPDS # 41-1049 /
89. Yi X. Deposition and microstructural characterization of MgO thin films by a spray pyrolysis method / X. Yi, W. Wenzhong, Q. Yitai [et al.] // *Surf. Coatings Technol.* – 1996. – № 3. – P. 291–293
90. Kim S.G. Deposition of MgO thin films by modified electrostatic spray pyrolysis method / S.G. Kim, J.Y. Kim, H.J. Kim [et al.] // *Thin Solid Films.*

- 2000. – № 1–2. – P. 110–114
91. Yeheskel O. Elastic moduli of grain boundaries in nanocrystalline MgO ceramics / O. Yeheskel et al. // *J. Mater. Res.* – 2005. – № 3. – P. 719–725
 92. Fu X. Preparation and characterization of MgO thin films by a simple nebulized spray pyrolysis technique / X. Fu, G. Wu, S. Song [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – № 3–4. – P. 223–228
 93. Moses Ezhil Raj A. Spray pyrolysis deposition and characterization of highly (100) oriented magnesium oxide thin films / A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, M. Jayachandran [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 2007. – № 9. – P. 867–875
 94. Kidowaki H. Fabrication and Characterization of CuO-based Solar Cells / H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama [et al.] // *J. Mater. Sci. Res.* – 2011. – № 1. – P. 138–143
 95. Valanarasu S. Microstructural, optical and electrical properties of various time annealed spin coated MgO thin films / S. Valanarasu, V. Dhanasekaran, M. Karunakaran [et al.] // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2014. – № 9. – P. 3846–3853
 96. Nisathraju D.B. S. Structural, Morphological and Optical Characterization of Spray Deposited MgO Thin Film / D.B. S.Nisathraju [et al.] // *Asain J. Appl. Sci.* – 2014. – № September 2013. – P. 1689–1699
 97. Hadia N.M.A. Characteristics and optical properties of MgO nanowires synthesized by solvothermal method / N.M.A. Hadia, H.A.H. Mohamed // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2015. – P. 238–244
 98. Nemade K.R. Synthesis of MgO Nanoparticles by Solvent Mixed Spray Pyrolysis Technique for Optical Investigation / K.R. Nemade, S.A. Waghuley [et al.] // *Int. J. Met.* – 2014. – № 5. – P. 1–4
 99. Li M. Preparation of photoluminescent single crystalline MgO nanobelts by DC arc plasma jet CVD / M. Li et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – P. 188–194
 100. Edel P. Photoluminescence of additively coloured magnesium oxide II Transient features in circular polarisation and optically detected magnetic resonance / P. Edel et al. // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1982. – № 7. – P.

1569–1580

101. Martínez-Boubeta C. Blue luminescence at room temperature in defective MgO films / C. Martínez-Boubeta et al. // *Solid State Commun.* – 2011. – № 10. – P. 751–753
102. Salohub A.O. Morphology, chemical composition and optical properties of Zn₂SnO₄ / A.O. Salohub et al. // *2016 Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.* – 2016. – P. 01NTF23-1-01NTF23-5
103. Mullings M.N. Thin film characterization of zinc tin oxide deposited by thermal atomic layer deposition / M.N. Mullings et al. // *Thin Solid Films.* – 2014. – P. 186–194
104. Cun W. Synthesis , characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn₂SnO₄ /, W. Xinming [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2002. – P. 2989–2996
105. Moon W.J. Selective CO gas detection of SnO₂-Zn₂SnO₄ composite gas sensor / W.J. Moon, J.H. Yu, G.M. Choi [et al.] // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2001. – № 1. – P. 21–27
106. Ardyanian M. Thermoelectric and photoconductivity properties of zinc oxide-tin oxide binary systems prepared by spray pyrolysis / M. Ardyanian, M. Moeini, H. Azimi Juybari // *Thin Solid Films.* – 2014. – P. 39–45
107. Dobrozhan O. Influence of substrate temperature on the structural and optical properties of crystalline ZnO films obtained by pulsed spray pyrolysis / O. Dobrozhan, D. Kurbatov, A. Opanasyuk [et al.] // *Proc. Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop.* – 2014. – № 5. – P. 601–606
108. Abdel-Aziz M.M. Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO₂ and Ti₂O₃ thin films / M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, L.A. Wahab [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – № 23. – P. 8163–8170
109. DiDomenico M. Oxygen-octahedra ferroelectrics I Theory of electro-optical and nonlinear optical effects / M. DiDomenico, S.H. Wemple [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1969. – № 2. – P. 720–734