

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

_____ 20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Оптичні властивості напівпровідникових плівок груп А₂В₆

Здобувача групи ЕІ -91к

(шифр групи)

Неледві Дмитра Олексійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

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

(підпис)

Дмитро Неледві

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник викладач, к.ф.-м.н., Максим Іващенко

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

(підпис)

Консультант _____

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

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Обґрунтуванням актуальності теми є поширення використання плівок групи A_2B_6 в різних сферах, таких як сонячні елементи, фотодетектори, світлодіоди тощо.

Вивчення оптичних властивостей цих плівок має велике значення для розробки нових пристроїв з вдосконаленими характеристиками.

Мета роботи полягає у дослідженні та вивченні оптичних характеристик плівок даної групи, можливості використання їх у оптичних приладах та пристроях, аналіз переваг серед елементів іншої структури.

Відповідно до мети, вирішувалися такі задачі:

- Аналіз літературних джерел з питань властивостей плівок групи A_2B_6 ;
- аналіз методів кондинсації та методи дослідження плівкових матеріалів;
- аналіз та дослідження оптичних властивостей плівок групи A_2B_6 ;
- аналіз оптичного пропускання та відбивання плівок;
- спектри оптичного поглинання та заломлення плівок;
- визначення оптичної ширини забороненої зони плівок.

При виконанні роботи використовувалися методи систематизації, синтезу, узагальнення, закріплення теоритичних знань, числове порівняння інформації, огляд і аналіз літературних джерел.

У результаті проведених досліджень були проаналізовані спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання $T(\lambda)$, відбиття $R(\lambda)$, поглинання $\alpha(\lambda)$, заломлення $n(\lambda)$ відповідних зразків.

Аналіз показав, що ця група має унікальні фізичні та оптичні властивості, про що говорить високе значенням коефіцієнтів пропускання і заломлення, мають низький рівень відбивання світла, що в подольшому дасть можливість використовувати їх в різноманітних оптоприладах.

Досліджені плівки мали достатньо високий коефіцієнт пропускання світла, встановлено, дані характеристики є сильно залежні від декількох факторів, а саме: хімічного складу, структури та упорядкування, товщини плівки, обробки та умови

виготовлення. Ці характеристики можуть бути керовані шляхом оптимізації процесів виготовлення, вибору відповідних матеріалів та товщини плівок.

Використання плівок групи A_2B_6 з оптимальними оптичними властивостями має великий потенціал у багатьох сферах, зокрема в сонячних батареях, світлодіодах, фотодетекторах та інших оптичних пристроях.

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є напівпровідникові плівки групи A_2B_6 .

Предмет досліджень є оптичні властивості цих плівок, зокрема їх пропускання, відбивання та поглинання світла.

Робота викладена на 45 сторінках, у тому числі включає 16 рисунків, 3 таблиці, список цитованої літератури із 46 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ЗАЛОМЛЕННЯ, КОНДЕНСАЦІЯ, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПОГЛИНАННЯ, ПЛІВКА ГРУПИ A_2B_6 , ПРОПУСКАННЯ, СТРУКТУРНЕ УПОРЯДКУВАННЯ, ХІМІЧНИЙ СКЛАД.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	4
1.1. Фізичні , структурні особливості напівпровідникових плівок.....	4
1.2. Використання та вплив фізичних характеристик плівок на робочі параметри приладових структур на їх основі.....	10
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛІВОК	13
2.1 Методики одержання плівок.....	13
2.2 Методика проведення оптичних досліджень	19
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОБРАНОЇ СЕРІЇ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	24
3.1 Спектри оптичного пропускання та відбивання плівок.....	24
3.2 Спектри оптичного поглинання та заломлення плівок	27
3.3 Визначення оптичної ширини забороненої зони плівок.....	29
ВИСНОВКИ	35
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	37

ВСТУП

Останніми роками набирає популярності широке застосування плівкових матеріалів у мікро та оптоелектроніці, що наразі і спонукає дослідження їх властивостей та різноманітних ефектів [1].

Спостерігаючи великий інтерес до даних матеріалів зросла і пристрась науковців до вивчення плівок різних типів, особлива увага приділяється структурам типу A_2B_6 .

Маючи унікальні електрооптичні, випромінювальні, та фотоелектричні характеристики вони досліджуються як альтернативний матеріал для вікон тонкоплівкових сонячних елементів, для створення чутливих елементів, сенсорів та приладів оптоелектроніки, тощо [2-3].

На теперешній час накопичено вже багато експериментальних даних з цього питання, але вивчення фізико-хімічних закономірностей, процесів перебудови структур та домішково-дефектної взаємодії в монокристалах та мікрочастинках плівок сполук A_2B_6 ще досліджується.

Встановлення взаємозв'язку цих процесів, пошук шляхів та способів управління складом, структурою та властивостями матеріалів, також створення на цій основі технологічних процесів, отримання монокристалів та покращених для використання властивостей є актуальним завданням на сьогоднішній день [2].

Адже в майбутньому є великі перспективи застосування цих елементів в електролюмінесцентних джерелах світла у нових типах світлодіодів на квантових точках (QD-LED), у сонячних елементах, у біології та медицині. Така кількість ще не детально вивчених питань визначила напрям роботи в дипломному проєкті та значимість її тематики [1-3].

Отже, метою дипломного проєкту стало – теоретичне вивчення характеру, характеристик та оптичних властивостей плівкових матеріалів груп A_2B_6 , та дослідження можливості використання їх в оптоелектроніці.

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Фізичні , структурні особливості напівпровідникових плівок

Фізичні властивості різноманітних груп плівкових матеріалів значно різняться від характеристик аналогічних масивних зразків. Це пов'язано перш за все з їх кристалічною будовою, яка сильно залежить від температури підкладки при осадженні, ступеню вакууму, властивостей матеріалу, який випаровується; по-друге, з товщиною конденсованої плівки незалежно від методу її одержання. Крім цього, електричні властивості дуже чутливі до зміни, концентрації, температури дефектів та деформації (стискання або розтягу) [4].

Існує два типи ефектів у плівках, які можуть змінювати їх фізичні властивості. Перший тип залежить від структурного складу плівки наприклад це може бути аморфний або моно кристалічний або полікристалічний.

Другий, що суттєво впливає на фізичні властивості плівкових матеріалів це розмірний ефект. Розмірним ефектом є зміна термодинамічних, кінетичних , фізичних властивостей при зміні розміру плівки [4].

Зазвичай властивості плівок визначаються розміром тіла одному з напрямів, тобто товщиною шару. Наприклад, механічні властивості полімерних плівок залежать від їх товщини при значеннях менших 1,5 мм, а електричні опори плівок металів залежить від товщини при $d = 80-100$ нм.

На рисунку 1.1 наглядно зображено, яким чином залежить опір, а відповідно і провідність плівки від її товщини [5].

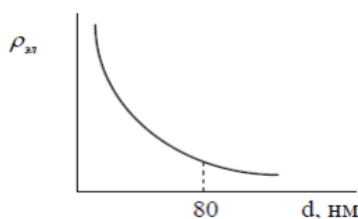


Рис 1.1 – Залежність електричного опору від товщини плівки [5]

Це пояснюється збільшенням вкладу поверхонь (верхньої та нижньої) плівки у механізм електропровідності. Необхідно враховувати, що специфіка залежностей розміру визначається умовами та методологією вимірювання даної властивості, такими як температура матеріалу або інтенсивність електричного поля.

Одним з основних факторів, що визначають довговічність та надійність покриття, є адгезія, тобто сила зв'язку з підкладкою. Простий та ефективний метод визначення величини адгезії полягає у накладенні на поверхню плівки спеціальної випробувальної липкої стрічки для подальшого дослідження процесу відриву.

При використанні плівок у машинобудуванні важливе значення мають їх зносостійкість та коефіцієнт тертя, що визначаються, структурою та складом плівкового покриття [5].

Шорсткість зростає із збільшенням ролі поверхні. Пружність плівок та об'ємного матеріалу приблизно однакові та характеризуються навантаженням до виникнення пластичних деформацій. Для вимірювання пружності плівку необхідно відокремити від підкладки.

Тобто можна зробити висновок, що плівкові матеріали мають бути стійкими до термічних впливів, що впливають на їх структурно-фазовий склад, а також зберігати стабільні характеристики протягом робочого діапазону температур, деформацій, магнітного поля та інших факторів [6].

Розглянемо фізичні, структурні та електричні властивості досліджувальної групи плівок групи A_2B_6 .

З'єднання A_2B_6 зазвичай є сполуками, утвореними елементами з II і VI груп Періодичної таблиці. Тут ми маємо на увазі лише бінарні (ZnSe, ZnS, ZnTe, CdSe, CdS, CdTe) та потрійні (наприклад, CdZnTe або CdSSe) халькогеніди цинку та кадмію, які є широкозонними напівпровідниками [7].

Дані сполуки A_2B_6 кристалізуються переважно у двох, сусідніх між собою, алмазоподібні структури сфалериту і вюрциту. Кристалографія їх ускладненість полягає в здатності матеріалу кристалізуватися у різних поліморфних модифікаціях, що виникає через незначну різницю в енергії утворення різних решіток. У структурі,

таких як сфалерит і вюрцит, кожен атом оточений чотирма атомами іншого типу, тобто вони виявляють однакову валентність, що дорівнює чотирьом.

Донорно-акцепторні зв'язки утворюються з допомогою неподілених електронів шостої групи (s^2p^4). В силу більшої електронегативності елемента B_6 , електронні орбіталі деформовані в його бік. Зі збільшенням порядкового номера катіон-і аніонутворювача, на ковалентно-іонний зв'язок у сполуках A_2B_6 накладається частка металевої компоненти внаслідок легкої поляризуємості великих атомів. Тому всередині однієї гомологічної групи речовин спостерігається поступовий перехід від майже діелектрика ZnS до напівметал $HgTe$ [2,8].

Тип хімічного зв'язку визначає багато основних властивостей сполук, такі як кристалічна структура, енергія зв'язку і, отже, енергія дефектоутворення, ширина забороненої зони, коефіцієнт пружності та ін.

Збільшення ступеня іонності хімічного зв'язку в сполуках A_2B_6 призводить до зменшення енергії зв'язку, що спричиняє зменшення енергії утворення протяжних та точкових дефектів і призводить до відносно швидкого підвищення щільності дефектів, які впливають на властивості виробів з A_2B_6 , зокрема, негативно позначається на часі життя світловипромінювальних приладів [2,3].

Усі халькогеніди підгрупи цинку мають прямозонну структуру, спостерігається тенденція зменшення ширини забороненої зони зі збільшенням середньої атомної маси сполуки [2].

Головною особливістю сполук A_2B_6 є те, що власні точкові дефекти (вакансії V_A , V_B або атоми в міжвузлі A_i , B_i), спричинені відхиленням від стехіометрії, є активними центрами подібно домішковим атомам.

Вимірювання провідності чистих сполук A_2B_6 показують, що оксиди, сульфіді і селеніди цинку, кадмію і ртуті, завжди проявляють електронну електропровідність незалежно від умов їх виготовлення. Телурид цинку, з іншого боку, завжди проявляє діркову електропровідність. Телуриди кадмію і ртуті, їх можна отримати як n-типу або p-типу. За допомогою термообробки монокристалів у парах компонентів, можна значно змінити провідність всіх чистих сполук A_2B_6 . Ця зміна може досягати значних значень, відмінних на кілька порядків.

Розглянемо фізичні властивості на прикладі елементів Оксид цинку (ZnO), CdSe та ZnSe як типових представників групи A_2B_6 [2,3].

Оксид цинку (ZnO) належить до групи бінарних сполук A_2B_6 і є напівпровідниковим матеріалом. Подібно до більшості напівпровідників цієї групи, ZnO може мати різні кристалічні структури, зокрема кубічну (ZB) (аналогічну цинковій обманці), гексагональну (W) і типу кам'яної солі. При низьких температурах гексагональна фаза оксиду цинку є стійкою. Ця структура складається з двох гексагональних підґраток, що щільно упаковані, кожен з яких складається з атомів одного типу. Ці підґратки зміщені один відносно одного вздовж осі "с" на відстань u , де $u = a/c = 0,375$ [9,10].

Кристалічна структура оксиду цинку, яка подібна до структури кам'яної солі, належить до просторової групи $Fm\bar{3}m$. Перехід від вюрцитної фази до фази кам'яної солі відбувається за тиску 10 ГПа і супроводжується помітним зменшенням об'єму кристалічної ґратки матеріалу [10].

Селеніди кадмію та цинку відносяться до групи A_2B_6 . Ці сполуки вважаються прямозонними напівпровідниками зі значеннями ширини забороненої зони $E_g = 1,70$ еВ для селеніду кадмію і 2,67 еВ для селеніду цинку при кімнатній температурі. Температура плавлення матеріалів складає: CdSe – $T_m = 1531$ К; ZnSe – $T_m = 1793$ К, густина: CdSe – $\rho_0 = 5,662 \cdot 10^3$ кг/м³ ; ZnSe – $\rho_0 = 5,264 \cdot 10^3$ кг/м³ , теплота сублимації Q: CdSe – 118,1 кДж/моль; ZnSe – 124,4 кДж/моль [3].

При термодинамічній рівновазі, селенід кадмію знаходиться у гексагональній структурі (вюрцит), а селенід цинку кристалізується у кубічній структурі (сфалерит).

Розміри ґратки стійкої фази сполук мають наступні значення: для CdSe - $a = 0,4304$ нм та $c = 0,7018$ нм; для ZnSe - $a = 0,5669$ нм. Коефіцієнт лінійного розширення матеріалів при кімнатній температурі виражається наступним чином: для CdSe - $\alpha = 4,65106$ К⁻¹; для ZnSe - $\alpha = 7,8106$ К⁻¹. У нерівноважних умовах монокристали селеніду кадмію можуть кристалізуватися як у фазі сфалериту з просторовою групою $F\bar{4}3m$, так і у фазі вюрциту (гексагональна фаза) з просторовою групою $P\bar{6}3mc$.

В роботі [3,10] основні характеристики були внесені в таблицю. Основні властивості ZnO, CdSe та ZnSe представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Основні властивості ZnO, CdSe та ZnSe [3,10]

Характеристика	CdSe	ZnSe	ZnO
Параметри кристалічної ґратки (сфалерит)			
Стала ґратки a, нм	0,6077	0,5669	0,42752
Густина ρ_0 , кг/м ³	$5,80 \cdot 10^3$	$5,26 \cdot 10^3$	$5,605 \cdot 10^3$
Симетрія	–	C ₆ me	Fm3m
Параметри кристалічної ґратки (вюрцит)			
Стала ґратки a, нм	0,4304	0,4003	0,3249
Стала ґратки c, нм	0,7018	0,6540	0,5207
Густина ρ_0 , кг/м ³	$5,66 \cdot 10^3$	–	$5,605 \cdot 10^3$
Симетрія	F43m	F43m	P63mc
Електрофізичні властивості			
Ширина зз E _g , eВ	1,70	2,67	3,37
Температурна залежність ширини зз γ , eВ/К	$4,60 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	-
Рухливість електронів μ_e , см ² /В·с	650	500	-
Рухливість дірок μ_h , см ² /В·с	30	-	-
Ефективна маса електронів m^*_e	0,13	0,21	0,24
Ефективна маса дірок m^*_e	0,45	0,60	0,39
Густина станів у зоні провідності NC, м ⁻³	$1,60 \cdot 10^{24}$	$1,50 \cdot 10^{24}$	-
Густина станів у валентній зоні NV, м ⁻³	$2,00 \cdot 10^{24}$	$1,80 \cdot 10^{25}$	-
Діелектрична проникність ϵ/ϵ_∞	9,50/6,20	9,20/5,80	7,80
Термодинамічні та інші властивості твердого стану			
Температура плавлення T _m , К	1531	1793	2248
Коефіцієнт термічного розширення $\alpha_0 \cdot 10^{-6}$ К ⁻¹	4,65	7,80	-
Модуль Юнга E _G , 10 ⁶ Н/см ²	10,20	5,00	12,80

Коефіцієнт заломлення n	2,50	2,50	2,00
Електронна спорідненість χ , eВ	4,95	4,09	4,35

Методом конденсації, за допомогою нагрітої неорієнтованої підкладки та контролю температури підкладки (T_s) і випарника (T_e), а також рівня вакууму під час нанесення, визначаються структурні властивості. Зазвичай плівки, які формуються шляхом сублімації сполуки змішаного матеріалу у вакуумі на нагрітій підкладці, мають полікристалічну структуру. Однак при низьких температурах підкладки іноді можуть утворюватися аморфні шари [3].

Монокристали селеніду цинку зазвичай мають кубічну структуру, і це пояснюється значною різницею в електронегативності між атомами цинку (Zn) і селену (Se). У ґратці селеніду цинку міжатомний зв'язок є більш іонним, ніж ковалентним [3, 11].

Електрофізичні характеристики цих матеріалів залежать від їх параметрів та зонної структури. CdSe та ZnSe є напівпровідниками з прямим забороненим зоном, де екстремуми зони провідності та валентної зони знаходяться в одній точці Γ простору хвильових векторів, що є центром зони Бріллюена [3].

На рисунку 1.2 відображені енергетичні зонні структури CdSe та ZnSe [3,11]

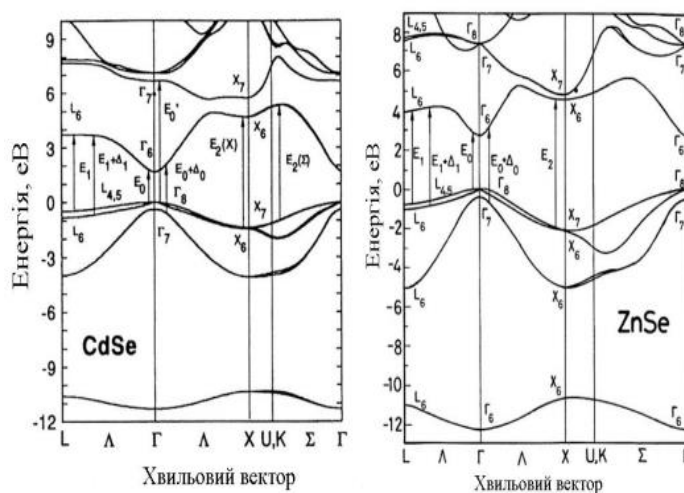


Рис 1.2 - Енергетичні зонні структури CdSe та ZnSe [3,11]

У структурі даного матеріалу, валентна зона складається з кількох підзон. Верхні підзони валентної зони є виродженими і мають форму параболи, і вони відповідають важким та легким діркам з ефективними масами.

Нижня підзона валентної зони знаходиться відокремлено від інших зон енергетичним зазором, що виникає внаслідок спин-орбітальної взаємодії [3, 15].

1.2 Використання та вплив фізичних характеристик плівок на робочі параметри приладових структур на їх основі.

З'єднання типу A_2B_6 суттєво розширюють можливості напівпровідникової електроніки завдяки насамперед цінним фото- та п'єзоелектричним властивостям.

Найбільш масове застосування з'єднання типу A_2B_6 знайшли як люмінесцентні покриття екранів. Електролюмінофори застосовують для виготовлення спеціальних джерел світла типу електролюмінесцентних конденсаторів, катодоліумінофори - для виготовлення кінескопів електронно-променевих трубок, екранів електронно-оптичних перетворювачів [16].

Зростаючий інтерес до сполук A_2B_6 пояснюється унікальними фізичними властивостями цих матеріалів, що робить їх важливими для використання в різних галузях, таких як оптика, акустика, електроніка, оптоелектроніка, ядерна фізика та інше. Діапазон зміни фізичних властивостей бінарних сполук та їх твердих розчинів настільки широкий, що на їх основі можна створити широкий спектр мікроелектронних приладів [3, 17].

У плівках HgSe і HgTe спостерігається висока рухливість електронів, вони мають високу чутливість до магнітного поля і застосовуються для виготовлення датчиків Холла - приладів вимірювання напруженості постійних і змінних магнітних полів. На основі поєднань, що володіють обома типами провідності (CdTe, HgTe), виготовляють інжекційні лазери ІЧ-діапазону [16].

Крім широко використовуваного кремнію, матеріали з групи A_2B_6 привертають науковий та практичний інтерес завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, які відрізняються від властивостей кремнію.

Особливу увагу слід звернути на наявність п'єзоефекту, який є одним з ключових аспектів цих матеріалів. У певних кристалах, які мають певну симетрію, спостерігається п'єзоелектричний ефект [18].

Плівки зі сполук A_2B_6 широко використовуються як поглинаючі та віконні шари в сонячних елементах (СЕ). Традиційним матеріалом для вікон фотоелементів, що базуються на поглинаючих шарах CIS ($CuInSe_2$), CIGS ($CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$) та CdTe, є сульфід кадмію n-типу з шириною забороненої зони $E_g = 2,42$ eV. Найвища ефективність перетворення енергії зараз досягається в плівкових СЕ на основі гетеропереходів (ГП) n-CdS/p-CdTe і становить 17,1%. Проте, темпи покращення цієї технології значно знизилися. Основними недоліками CdS як віконного матеріалу є наявність важкого металу (кадмію) та недостатня ширина забороненої зони, що обмежує прохід короткохвильового випромінювання до поглинаючого шару. В останній час розглядається можливість заміни традиційних матеріалів вікон на інші альтернативні варіанти.

Серед нових перспективних матеріалів для вікон розглядаються ZnS (ширина забороненої зони $E_g = 3,68$ eV) та ZnSe (ширина забороненої зони $E_g = 2,72$ eV). Ці сполуки відрізняються відсутністю важких металів і мають більшу ширину забороненої зони, ніж CdS. Це дозволяє розширити діапазон фоточутливості сонячних елементів та збільшити струми короткого замикання. Проте, основним недоліком структур n-ZnS/p-CdTe та n-ZnSe/p-CdTe є велика неузгодженість періодів ґраток контактуючих матеріалів, що суттєво знижує ефективність сонячних елементів, побудованих на цих структурах [18-19].

Шари ZnSe, завдяки своїй великій ширині забороненої зони, широко використовуються як бар'єрні матеріали при створенні різноманітних низькорозмірних структур, таких як квантові точки, квантові ями та надґратки, на основі сполук A_2B_6 або інших напівпровідників. Цей матеріал також привертає велику увагу через свої люмінесцентні властивості. З використанням широкозонних сполук, включаючи ZnSe, вже створені інжекційні світлодіоди зі здатністю випромінювати у 29 різних областях спектру [3].

Селенід кадмію використовується у різноманітних фотопровідних пристроях, тонкоплівкових транзисторах, детекторах рентгенівського та гамма-випромінювання, фотоелектрохімічних комірках та світлодіодах синьо-зеленої області спектру, завдяки його високій фоточутливості. Цей матеріал також є оптимальним для використання як перший елемент в тандемних фотоелектричних перетворювачах сонячної енергії разом зі шарами CIGS (купрум-індій-галій-селенід) в якості другого елемента [3].

Селенід цинку є одним із основних матеріалів для виготовлення короткохвильових оптоелектронних пристроїв, особливо при створенні світлодіодів ультрафіолетової області спектру та інших подібних пристроїв [3].

Оксид цинку є широкозонним напівпровідником з шириною забороненої зони $E_g = 3,37$ eВ при кімнатній температурі і знаходить широке застосування у виготовленні світлодіодів, лазерних діодів, сонячних перетворювачів та інших пристроїв [10]. Завдяки таким властивостям, як висока енергія зв'язку екситона (60 меВ), біосумісність, нетоксичність та висока температура плавлення, оксид цинку є привабливим матеріалом для великої кількості оптичних приладів [10, 11, 12].

У різних дослідженнях було вивчено вплив легування плівок ZnO на їх фізичні властивості. Встановлено, що оптичні та електричні характеристики оксиду цинку можна широко контролювати шляхом введення легуючих домішок у широких межах.

Для зміни ширини забороненої зони ZnO часто використовують ізовалентні домішки, такі як елементи II групи періодичної системи: берилій (Be), магній (Mg) і кадмій (Cd) [13-14]. З легуванням кадмієм досягають звуження ширини забороненої зони ZnO, а легування магнієм - її збільшення [10].

Оскільки радіуси іонів магнію Mg^{2+} (0,057 нм) та цинку Zn^{2+} (0,060 нм) дуже близькі один до одного, магній легко може ввійти в структуру елементарної комірки ZnO без значних структурних деформацій матеріалу [10].

Крім того, згідно з теорією Шмідта-Грунда, легування Mg в ZnO може збільшити інтенсивність світловипромінювання екситонів ZnO [10].

Леговані магнієм плівки оксиду цинку можуть бути використані в різних пристроях, таких як об'ємні акустичні хвильові пристрої, ферроелектричні запам'ятовуючі пристрої, світлодіоди та сонячні елементи, щоб покращити їх ефективність і зменшити втрати світла у віконних шарах [10].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛІВОК

2.1 Методики одержання плівок.

Плівки A_2B_6 можна одержати різними методами, як фізичними так і хімічними, в залежності від умов та вимог щодо їхньої якості та застосування.

Основні методи, що використовуються, включають різні способи отримання плівок, такі як спрей-піроліз, хімічне осадження, електроосадження, золь-гель метод, гідротермальний метод вирощування з розчину, іонне пошарове осадження (SILAR), металоорганічне хімічне осадження, хімічне парофазне осадження (CVD), співвипаровування за газотранспортним методом (PVT), конденсація в інертному газі, метод лазерної абляції, магнетронне розпилення, молекулярно-променева епітаксія, вакуумне термічне випаровування та термічне випарування в квазізамкненому об'ємі [20].

Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки, а також вимагає відповідних умов для створення плівок з необхідною якістю та властивостями.

Отже, вибір методу залежить від багатьох факторів, таких як тип матеріалу, товщина плівки, якість поверхні підкладки, необхідність у керуванні кристалічною структурою тощо [21].

Останнім часом найбільша увага приділяється саме хімічним методам конденсації тонких плівок, адже вони не потребують використання вакуумних технологій. Розглянемо більш детально найпопулярніші методи конденсації тонких плівок [10].

Одним з таких методів є спрей-піроліз. Цей метод має декілька переваг порівняно з іншими методами. Він відрізняється простим обладнанням, низькими експлуатаційними витратами і має потенціал для масового виробництва. Крім того, він забезпечує відтворюваність властивостей тонких плівок і дозволяє досягти високих темпів їх росту, оскільки не вимагає вакууму. Крім того, метод спрей-піролізу забезпечує велику поверхню зони покриття та інші переваги.

Тонкоплівкове осадження з використанням спрей-піролізу полягає у розпиленні розчину, зазвичай водного, що містить солі металу, на нагріту підкладку.

Плівка зазвичай складається з перекриваючихся дископодібних структур солі металу, які перетворюються в оксиди на цій нагрітій підкладці. Кожна розподілена краплинка, яка досягає поверхні, розпадається під впливом гарячої підкладки шляхом піролітичного розкладання. Це призводить до утворення кристалітів або кластерів кристалітів осадженого продукту [10, 20-22].

Основними елементами технологічної установки для спрей піролізу є камера для розпилення аерозолу в якій встановлюється підкладка тримач з нагрітими елементом і розпилувальна система, для отримання аерозолу можуть використовувати методи повітряного ультразвукового або електростатичного розпилення використання того або іншого методу визначається властивостями можливістю технічної реалізації у конкретних умовах та іншими факторами. На рисунку 2.1 схематично зображена система для спрей- піролізу [24].

Побічні продукти реакції та надлишок розчинника зазвичай переходять у парову фазу. Для осадження вивчених сполук найбільш поширеними є неорієнтовані скляні підкладки, кремнієві підкладки або скло з покриттям FTO, ITO. Багато дослідницьких груп використовують цю техніку для створення тонких шарів оксидів металів. Для отримання таких плівок використовують різні хімічні реагенти як початковий прекурсор. Найчастіше науковці використовують ацетати, нітрати та

хлориди відповідних металів, розчиняючи їх у дистильованій воді, етанолі, метанолі, етиловому спирті та інших розчинниках [23-25].

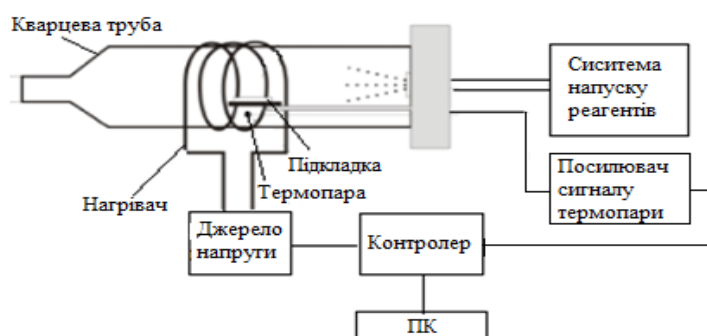


Рис 2.1 – Система для методу спреї – піролізу [22].

Важливим аспектом якісної реалізації даного методу з точки зору відтворюваності параметрів одержуваних плівок є автоматизація установки з метою управління та контролю такими параметрами технологічного процесу, як температура, час напилення тощо.

Це питання, зазвичай, вирішує персональний комп'ютер який контролює дані параметри [25].

В роботі [10], автором якої є Дяченко Олексій Вікторович у таблицю 2.1 було зведено результати дослідження умов одержання та складу прекурсорів, що звичайно застосовуються для нанесення плівок оксидів металів Zn, Mg, Cu різними авторами, адже в залежності від умов одержання можуть значно відрізнитись властивості.

Таблиця 2.1

Прекурсори та фізико-хімічні умови нанесення плівок MgO, ZnO методом спреї-піролізу [10]

№	Початковий прекурсор	Розчинник	Концентрація, М	Тип підкладки	Температура підкладки, Ts, К
1	2	3	4	5	6

Одержання плівок MgO					
1	Тетрагідрат ацетат магнію, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	етанол + триетиленглі - коль (TEG)	0,15	кварцове скло	673-873
		H ₂ O	0,50	кремній	850-950
		H ₂ O	0,10	скло	598
		етанол + триетиленглі - коль (TEG)	0,15	кварц	873
1	2	3	4	5	6
2	Магнію (II) тетраметил-гептандіонат, $Mg(tmhd)_2$	етиловий спирт + оцтова кислота	0,01	кремній	673-773
3	Ацетилацетонат магнію, $C_{10}H_{18}MgO_6$	H ₂ O + CH ₃ OH (метанол)	0,0025	кремній, NaCl(100)	673-723
4	Гексагідрат нітрат магнію, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	етанол + триетиленглі - коль (TEG)	0,15	кварц	873
Одержання плівок ZnO					
5	Хлорид цинку, $ZnCl_2$	H ₂ O	0,10	кремній, скло	623-823
		H ₂ O	0,10	скло	773
		H ₂ O	0,10-0,30	скло	523-723

Широкозонні напівпровідники привертають значну увагу вчених, особливо через їх потенціал в оптоелектронних пристроях. Як вже згадувалося, додавання ізовалентної домішки магнію до цинкового оксиду (ZnO) дозволяє змінювати ширину забороненої зони матеріалу від значень, типових для гексагонального ZnO ($E_g = 3,37$ eV), до значень, характерних для кубічного оксиду магнію (MgO) ($E_g = 7,8$ eV) [10].

Отримання твердих розчинів ZnMgO (ZMO) здійснюється за допомогою різних методів, таких як магнетронне розпилення, імпульсне лазерне напилення та молекулярно-променева епітаксія. Зазвичай ці методи, порівняно з хімічними, дозволяють отримати плівки з більш високою якістю кристалічної структури, мінімальною кількістю дефектів і забезпечують точний контроль над їх товщиною. Однак, вони вимагають використання складного обладнання і, отже, є витратними процесами.

Останнім часом дослідники приділяють увагу також золь-гель методу конденсації плівок A_2B_6 . Дана технологія широко застосовується в матеріалознавстві та керамічній інженерії. Цей метод спочатку використовувався для виготовлення матеріалів (зазвичай оксидів металів), із колоїдного розчину(золя), який слугує ісходною речовиною для інтегральної схеми чи геля.

Найчастіше вихідними речовинами хімічної реакції є алкоксид металу та солі металів. Реакції гідролізу та поліконденсації призводять до утворенню колоїдного розчину – золя, який потім бере участь у поступовому утворенні гелю – двофазної колоїдної системи, що складається з рідкої та твердої фаз, що включає дискретні частинки та полімерні тривимірні структури. Найпростіший метод, в результаті якого виводиться надлишкова рідина - це процес осадження [26].

Для прискорення процесу поділу фаз також можна застосовувати центрифугування. Після цього відбувається сушка, кількість рідини, яку потрібно видалити, визначається пористістю гелю. Після цього проводиться термічна обробка або відпал для забезпечення подальшої поліконденсації та покращення механічних властивостей та структурної стійкості плівок.

Однією з явних переваг використання цього методу на противагу більш традиційним способам обробки є те, що ущільнення шару досягається за набагато меншої температури. Початковий золь може бути обложений на підкладку для утворення плівки. Золь-гель метод є економічною технологією не потребує великих температур, своєї популярності зазнав в 90-х роках ХХ століття.

В роботі [26] було досліджені плівки ZnO отримані даним методом, розглянемо методику отримання.

Як вихідний матеріал застосовувався безводний ацетат цинку. Для осадження тонкої плівки оксиду цинку з домішкою алюмінію були підготовлені розчини шляхом розчинення ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Безпримісний 99,95%). У безводному метанолі при зростаючій концентрації домішки алюмінію (98,5% безпримісний $AlCl_3$) у межах від 1 до 5 %. У розчин був доданий полівінілпіролідон (PVP), який перемішувався протягом 24 годин при кімнатній температурі, після чого він був відфільтрований в результаті чого був отриманий золь, який був готовий для отримання тонких плівок. Початковий золь використовувався для конденсації плівки зануренням підложки. Плівки осажувались на скляні підложки, які були очищені за допомогою ультразвука, спочатку в ацетоні, затім в метанолі по 10 хв кожна. Після очистки в дисцилірованій воді, плівки були відержані в печі при температурі 348К потім сушилися при температурі 343К 20 хв.

Процес повторювався 6 разів після того, як кожна плівка остигала до кімнатної температури, потім ці плівки відпалювалися у вакуумі. Відпал препаративних зразків проводився в електропечі, змонтованої в робочій камері вакуумної установки ВУП-5М при залишковому тиску газів $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па. Процес відпалу тривав 1 год при температурі 770 К [26].

В роботі [3] було досліджено одержання плівки CdSe та ZnSe. Плівки селенідів 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, методом термічного випаровування у КЗО, вибор методу обумовлений необхідністю отримання плівок з низьким рівнем мікро- та макродеформації. Даний метод дає

можливість наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних.

У процесі конденсації в камері звуженої області (КЗО) зберігається високий тиск пари компонентів сполук, що сприяє підвищенню тиску залишкових газів і в результаті значно зменшує забруднення плівок атомами цих газів. Основним елементом пристрою для конденсації є керамічний циліндр, який виконує роль КЗО і де відбувається випарування та конденсація плівок селенідів кадмію та цинку. В нижній частині циліндра розташовані випарники, а нагрівальні елементи обгорнуто навколо циліндра.

Температура стінок циліндра підібрана так, що на них не відбувається конденсація матеріалу. Верхня частина випарного відсіку оснащена тримачем з підкладкою, всередині якого розташований нагрівальний елемент, температуру якого контролює хромель-алюмінієва термопара [27].

Для забезпечення стабільної температури підкладки під час нанесення плівок використовувався одноканальний ПІД-регулятор "ОВЕН ТРМ-10".

Плівки халькогенідів кадмію і цинку отримувалися за наступних технологічних умов: для CdSe - температура елементу $T_e = 973$ К, температурний інтервал підкладки $T_s = 373-873$ К, час випаровування $t = 7-10$ хвилин; для ZnSe - температура елементу $T_e = 1073$ К, температурний інтервал підкладки $T_s = 373-973$ К, час випаровування $t = 10-15$ хвилин. Охолодження плівок проводилося в вакуумі. Нанесення плівок селенідів кадмію та цинку виконувалося на різні типи неорієнтованих підкладок, такі як ситал, скло, скло з нанесеним шаром ІТО [26-28].

Процес отримання гетеросистеми CdSe/ZnTe включав наступні кроки: спочатку на підкладку з індієвим станом твердого провідника (ІТО) був нанесений шар телуриду цинку при високих температурах ($T_e = (1063-1083)$ К; $T_s = (943-993)$ К). За таких умов ріст плівки відбувався за механізмом стовпчастого росту. Товщина підшару становила $d = (0,8-1,7)$ мкм. Далі на цей підшар телуриду цинку наносився більш товстий шар селеніду кадмію ($d = (2-5)$ мкм) при менших температурах ($T_e = (953-983)$ К; $T_s = (823-873)$ К).

Нарешті, на плівку CdSe та підшар ІТО були нанесені струмознімальні контакти з індієм за допомогою методу термічного випаровування [28].

2.2 Методика проведення оптичних досліджень

Для проведення оптичних досліджень плівок групи A_2B_6 можуть використовуватися різні методики, залежно від мети дослідження та доступних інструментів. Деякі з них описані нижче:

Спектроскопія пропускання. Цей метод дозволяє вимірювати коефіцієнт пропускання плівок при різних довжинах хвилі. За допомогою спектрометра можна отримати спектр пропускання, який відображає залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі [29].

Еліпсометрія. Цей метод дозволяє визначити комплексний показник заломлення та коефіцієнт пропускання плівок, використовуючи показники еліптичності та поляризації світла, яке проходить крізь плівку. За допомогою цього методу можна також визначити товщину плівки та ступінь її гетерогенності [29].

Фотолюмінесценційна спектроскопія. Цей метод дозволяє вимірювати спектр фотолюмінесценції плівок, тобто спектр світла, яке виділяється під час випромінювання електронами віддачі, які знаходяться у валентній зоні.

Рефлектометрія. Цей метод дозволяє вимірювати коефіцієнт відбивання світла від поверхні плівок. За допомогою цього методу можна визначити товщину та оптичні властивості плівок, а також оцінити їхню гладкість та однорідність.

Спектроскопія фотопровідності. Цей метод дозволяє визначити ступінь фотопровідності плівок групи A_2B_6 за допомогою вимірювання струму, який виникає під час освітлення плівки світлом різної довжини хвилі.

Мікроспектроскопія. Цей метод дозволяє вивчити оптичні властивості плівок в малих областях, використовуючи мікроскоп зі спектроскопічною приставкою. За допомогою цього методу можна визначити розмір і форму плівок, їхню гомогенність, ширину забороненої зони та фотоелектричні параметри в окремих областях плівки [29-30].

Фотоелектронна спектроскопія. Цей метод дозволяє досліджувати поверхневі шари плівок та їхню електронну структуру, використовуючи високоенергетичні фотони. За допомогою цього методу можна визначити стан поверхневих електронів, їхню енергетичну розподіленість та характер хімічних зв'язків на поверхні плівок.

Вибір методу дослідження залежить від мети дослідження, доступних інструментів та можливостей дослідника [30].

Комбінація різних методів може дати більш повне розуміння оптичних властивостей плівок групи A_2B_6 .

В роботі [10] оптичні властивості плівок даної групи визначались спектрометром UV-Vis 721G при довжині хвилі $\lambda = (320- 1000)$ нм, при температурі, яка є приблизно кімнатною. Автором було досліджено спектри пропускання $T(\lambda)$ та спектри поглинання $\alpha(\lambda)$ тонких шарів. Оптична ширина ЗЗ знаходилась за наступним співвідношенням, яке є актуальним для прямозонних матеріалів.

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

$$\alpha h\nu = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad (2.1)$$

де α – коефіцієнт поглинання;

$h\nu$ – енергія фотона;

A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду в матеріалі.

Дослідження раманівської спектроскопії проводились за допомогою спектрофотометра TRIAX 550 з роздільною здатністю 1800 зміщень/мм при кімнатній температурі 297 К.

Для випромінювання використовувався лазер на гелію-кадмію з довжиною хвилі 441,6 нм. Розсіяний сигнал вимірювався за допомогою подвійно зарядженого детекторного масиву. Для охолодження використовувався рідкий водень [31].

Спектр кожної отриманої плівки був виміряний 20 разів з інтервалом часу приблизно 5 секунд.

В свою чергу в роботі [3] автором якої є Івашко М.М, оптичні дослідження плівок селенідів кадмію та цинку було проведено на спектрофотетрі СФ-26 в наступних діапазонах довжин хвиль: CdSe – $\lambda = (300-900)$ нм; ZnSe – $\lambda = (300-600)$ нм.

Для проведення досліджень була використана двопротенева схема, за допомогою якої були отримані спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R()$ та пропускання $T()$. Для вимірювання спектрів відбиття світла була використана приставка ПЗО-2. Автор зазначив, що такий підхід дозволив отримати подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків під час зняття вимірювань. З урахуванням відбиття світла від зразка, було використаний вираз для обчислення оптичного пропускання шарів. [31].

$$T = \frac{1 - R^2 \exp(-ad)}{1 - R^2 \exp(-2ad)} \quad (2.2)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу.

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g селеніду кадмію та цинку, автором використовувалося співвідношення 2.1, яке задовольняло всі вимогам. З цього рівняння випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu) - h\nu^2$ на вісь енергій дозволяє визначити ширину забороненої зони напівпровідника.

На основі спектрів відбиття світла $R(\lambda)$ в області слабого поглинання, були обчислені спектри заломлення $n()$ та екстинкції $k()$ для плівок CdSe та ZnSe. Ці коефіцієнти, відповідно, визначаються за допомогою формули Френеля.

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.3)$$

Розрахувавши спектральні залежності k , можна знайти відповідні залежності $n(\lambda)$:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R^2)} - k^2} \quad (2.4)$$

Можна знайти реальну ϵ_1 та уявну ϵ_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок за наступними співвідношеннями, які були виведені із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.5)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.6)$$

Розрахунок оптичних констант матеріалу був проведений за допомогою програмного середовища Maple 7.

Для проведення низькотемпературних досліджень плівок селеніду кадмію при $T = 4,7$ К та вивчення їх спектрів фотолюмінесценції в спектральному діапазоні 350-850 нм використовувався світлосильний спектрометр СДЛ-1. Збудження здійснювалося аргоновим лазером з довжиною хвилі 488,8 нм, а для забезпечення низьких температур використовувався гелієвий кріостат, що контролюється та підтримується системою регулювання температури "УТРЕКС" [32]. При інтерпретації спектрів фотолюмінесценції припускалось, що випромінювання виникає внаслідок переходу електронів з зони провідності на акцепторні рівні та глибоко локалізовані центри в зоні забороненої зони матеріалу.

У даній роботі проводилося дослідження раманівської спектроскопії за допомогою спектрофотометра TRIAX 550 (1800 зміщень/мм) при кімнатній температурі (297 К). В ролі джерела випромінювання був лазер на основі кадмію-гелію з довжиною хвилі 441,6 нм. Розсіяний сигнал реєструвався подвійно зарядженим детекторним масивом, а охолоджувачем використовувався рідкий водень. Спектр кожної отриманої плівки був виміряний 20 разів з інтервалом часу приблизно 5 секунд. Схема установки для раманівського розсіювання зображена на рисунку 2.2 [3,32].

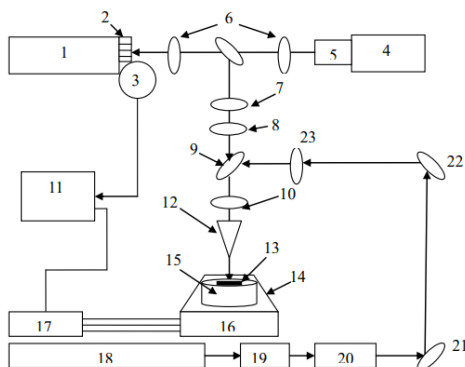


Рис. 2.2. Схема дослідження спектру раманівського розсіювання з використанням He/Ne лазеру: 1 – спектрометр; 2 – крайовий фільтр; 3 – детектор раманівського спектру; 4 – улювлююча камера; 5 – лінзи збільшення; 6 – система призми; 7, 10 – $\lambda/2$ - пластина; 8 – аналізатор; 9 – світлорозподільник; 11 – зовнішній реєстратор; 12 – об’єктивна лінза; 13 – досліджуваний зразок; 14 – фіксатор висоти зразка; 15 – мікродвигун для обертання зразка за двома площинами; 16 – фіксатор положення зразка в ХУ – площинах; 17 – контроллер руху; 18 – система випромінювання (лазер); 19 – монохроматор; 20 – просторовий фільтр; 21, 22 – призми, 23 – поляризатор [3]

Для більш точних досліджень рамановських піків застосовується диференціювання функції інтенсивність раманівське зміщення.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОБРАНОЇ СЕРІЇ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Спектри оптичного пропускання та відбивання плівок

Оптичні властивості плівок A_2B_6 визначались в багатьох роботах. За результатами дослідження було встановлено, що вони значно залежать від структурних особливостей та умов отримання плівкових матеріалів. Для застосування плівок CdSe та ZnSe, наприклад, в геліоенергетиці та сенсоричі важливим фактором є оптимізація їх оптичних характеристик. Саме цей фактор

зумовив дослідження та аналіз спектральних залежностей коефіцієнтів відбиття, пропускання, поглинання конденсатів, тощо [33,34].

На рис. 3.1 представлені характерні спектри пропускання для плівок кадміє селеніду та оксиду цинку, отриманих на скляних підкладках за різних умов конденсації.

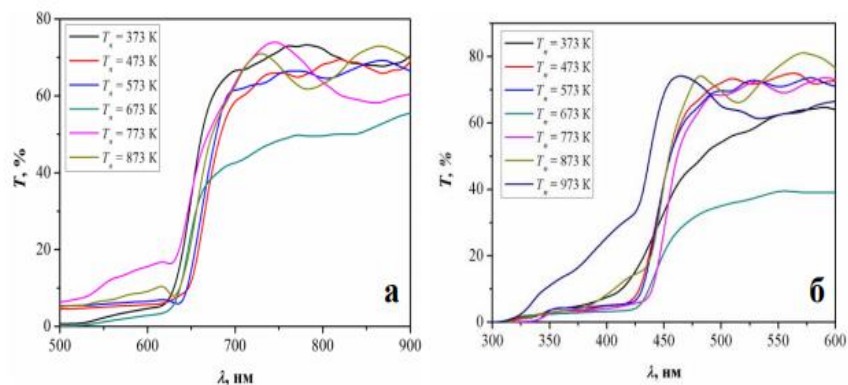


Рис. 3.1 Спектри пропускання плівок селіду кадмію (а) та цинку (б), отриманих при різних умовах осадження [3]

З рисунку можна зрозуміти, що для обох матеріалів, які мають хвилю поглинання з межами $\lambda=680$ нм для CdSe та $\lambda=430$ нм для ZnSe, плівки, що були досліджені, мали високий коефіцієнт пропускання світла при довжинах хвиль, які перевищували ці межі. Для CdSe цей коефіцієнт становив $T=65-70\%$, а для ZnSe - $T=75-85\%$. Різниця у значеннях коефіцієнтів пропускання плівок, отриманих за різних температур, пояснюється їх фазовим складом, особливостями структури та субструктури конденсатів [3,33].

Найвищі значення коефіцієнта пропускання спостерігалися у високотемпературних конденсатах, отриманих у умовах, близьких до термодинамічного рівноваги, і їхній ріст відбувався за механізмом стовпчастого росту.

Вимірювання, проведені автором, показали, що товщина досліджуваних плівок селеніду кадмію за допомогою оптичних методів коливалась в діапазоні від 0,4 до 0,7 мкм, а плівок селеніду цинку - від 0,21 до 0,8 мкм. Це призвело до спостереження максимумів та мінімумів інтенсивності на залежностях коефіцієнта

відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$, які пов'язані з інтерференцією випромінювання в цих шарах. На рис. 3.2 зображені відповідні залежності оптичної густини від довжини хвилі випромінювання [3].

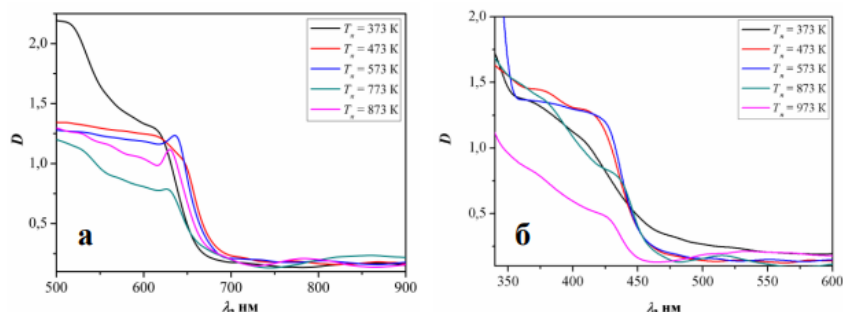


Рис. 3.2. Залежності оптичної густини від довжини хвилі в плівках селеніду кадмію (а) та цинку (б) при різних умовах нанесення [3]

На рис. 3.3 наведені типові спектри відбиття досліджених плівок.

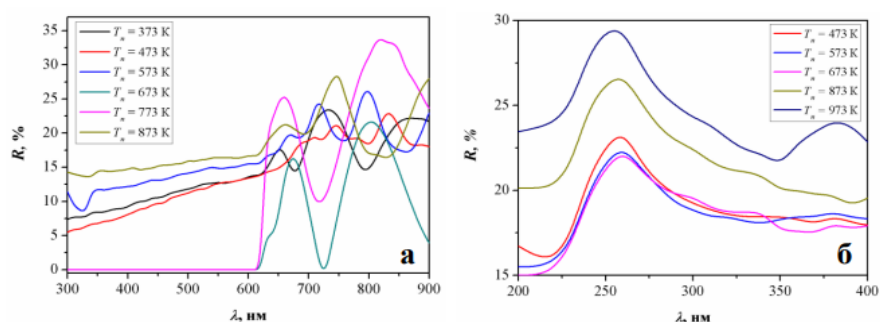


Рис. 3.3. Спектри відбивання плівок селеніду кадмію (а) та цинку (б) [3]

Коефіцієнт відбивання від плівок CdSe становив $R = 34\%$, а для ZnSe - $R = 28\%$. Автор відзначив, що зі збільшенням температури підкладки коефіцієнт відбивання трохи зменшувався, і це може пояснюватися наявністю пірамідального рельєфу на поверхні плівок, отриманих за високих температур. У тонких плівках селеніду кадмію (при $T_s > 573$ K) спостерігалися яскраво виражені максимуми та мінімуми інтенсивності, пов'язані з явищем інтерференції в цих шарах [34].

Перспективність використання плівок селеніду цинку як антивідбивного покриття для сонячних елементів підтверджується їх низьким R . З іншого боку, високе значення пропускання світла (T) свідчить про їх ефективність як оптичного вікна для таких елементів.

В роботі [35] було проведено дослідження оптичних властивостей плівок оксиду цинку одержаних при різній температурі підкладки $T_s = (473-673)$ К, $\Delta = 50$ К. На рис. 3.4 представлені спектри пропускання та поглинання плівок ZnO, зняті в діапазоні довжин хвиль ($\lambda = (350-800)$ нм) [10].

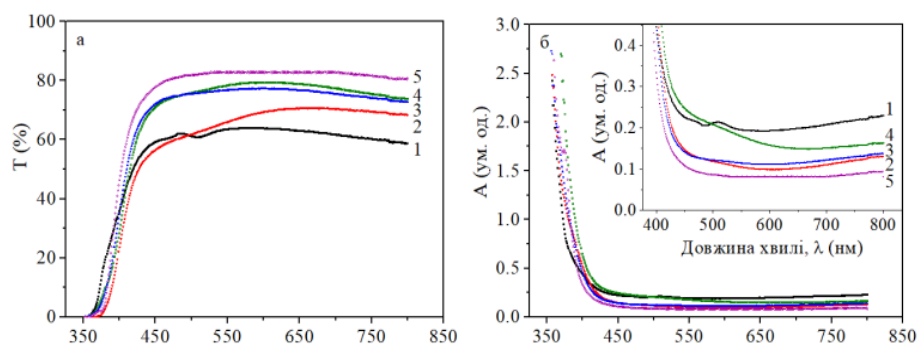


Рис. 3.4 – Спектри пропускання (а) і поглинання (б) плівок оксиду цинку одержаних при температурі підкладки T_s , К: 473 (1), 623 (2), 573 (3), 523 (4), 673 (5) [10]

Плівки ZnO мають високий коефіцієнт пропускання світла T у діапазоні довжин хвиль, більших 430 нм, зі значеннями від 60% до 80%. Найвищі значення пропускання світла спостерігалися у зразків, отриманих при температурі $T_s = 673$ К. Ці плівки також мають низькі значення коефіцієнтів поглинання світла, що робить їх підходящими для застосування як віконні шари в сонячних енергетичних системах.

На рис. 3.5 представлені спектри пропускання та поглинання плівок ZMO, зняті в УФ і видимому діапазоні довжин хвиль ($\lambda = (320-800)$ нм).

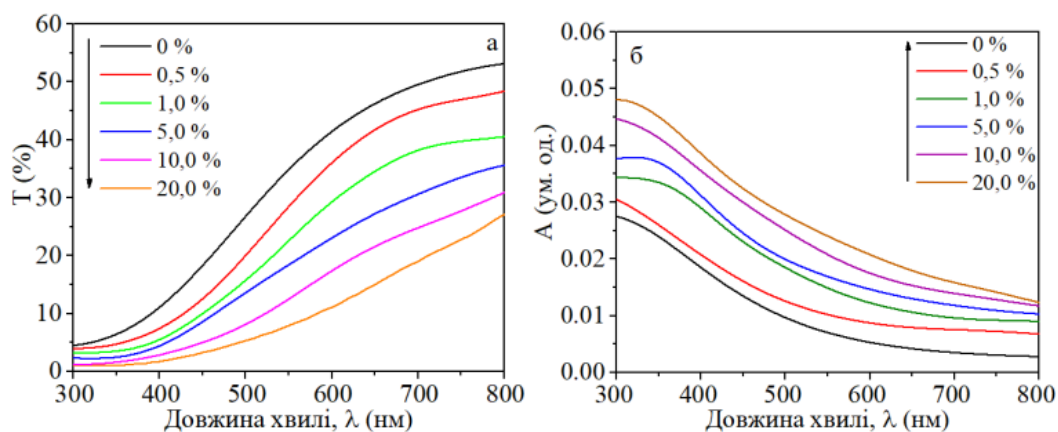


Рис. 3.5 – Спектри пропускання (а), поглинання (б) нелегованих і легуваних Mg нанокристалів ZnO [10]

Встановлено, що легування Mg приводить до зміщення краю поглинання матеріалу в напрямі більших енергій [10].

3.2 Спектри оптичного поглинання та заломлення плівок

Плівки A_2B_6 , такі як сульфід кадмію (CdS) або селенід вольфраму (WSe₂), мають цікаві властивості поглинання та заломлення світла в оптичному діапазоні.

Спектр оптичного поглинання плівки визначається енергією фотонів, які поглинаються матеріалом у різних довжинах хвиль. Типово, спектр оптичного поглинання показує інтенсивність поглинання світла в залежності від довжини хвилі чи енергії фотонів. Залежність спектра оптичного поглинання може бути визначена експериментально шляхом вимірювання поглинання світла для різних довжин хвиль.

Заломлення світла в плівках A_2B_6 залежить від їхньої структури та хімічного складу. Індекс заломлення визначає швидкість світла у матеріалі в порівнянні з швидкістю світла у вакуумі [36].

Плівки CdSe широко використовуються як активні поглинаючі шари в сонячних елементах, тому необхідно детальніше розглянути їх поглинальні властивості.

В роботі [3] автор отримав спектри поглинання плівок CdSe і наводить результати свого дослідження селеніду кадмію рис. 3.6.

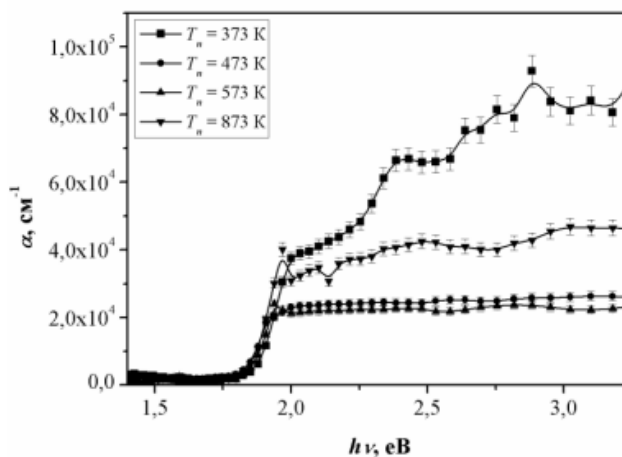


Рис. 3.6 Спектр поглинання плівок CdSe, отриманих при різних температурах підкладки [3]

Після проведення розрахунків автор встановив, що коефіцієнт поглинання плівок в області енергій, які перевищують оптичну ширину забороненої зони, досягає певного значення $\alpha = (2 \times 10^4 - 9 \times 10^4) \text{ cm}^{-1}$.

Відповідно до отриманих результатів, цей матеріал проявляє властивість значного поглинання світлового випромінювання, що падає на нього.

Виявлено, що значення коефіцієнта заломлення плівок CdSe знаходяться в діапазоні від $n=2,23$ до $n=2,74$, що добре узгоджується з довідковими даними [36] для масивних напівпровідників з значеннями $n=2,50-2,65$ (700-1000 нм).

Автори [37] отримали значення коефіцієнта заломлення для шарів CdSe товщиною $d=300-1800$ нм, нанесених методом гарячої стінки у вакуумі, в діапазоні $n=2,00-2,60$, які представлені на рис. 3.7.

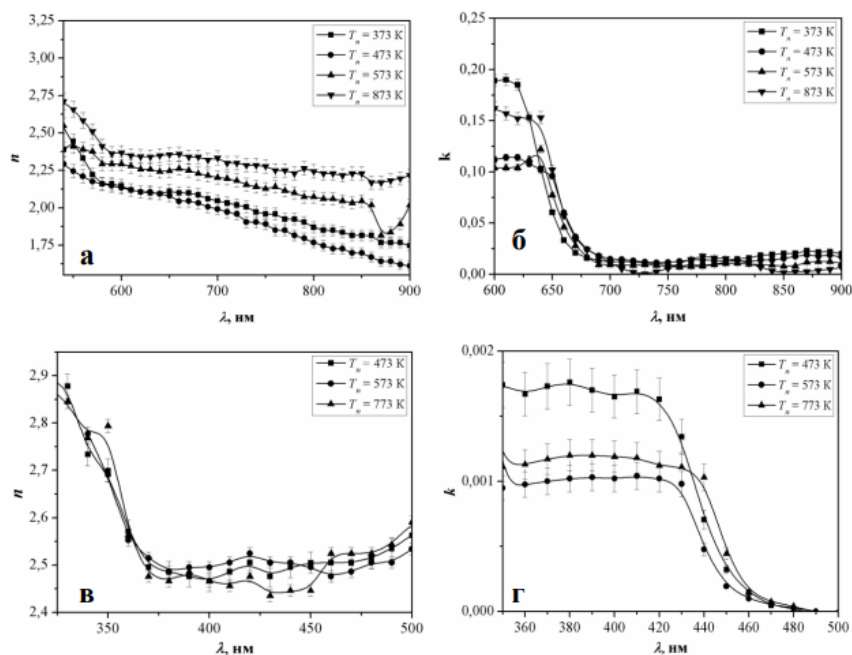


Рис. 3.7. Спектральні розподіли коефіцієнтів заломлення (а, в) та екстинції (б, г) шарів селеніду кадмію (а, б) та цинку (в, г) при різних умовах нанесення [3,37]

Коефіцієнт екстинції k плівок CdSe, що були досліджені, був значно менший за значення показника заломлення n і змінювався в діапазоні від $4,6 \times 10^{-3}$ до $4,4 \times 10^{-2}$. Подібну залежність $n(\lambda)$ та $k(\lambda)$ також спостерігали для плівок ZnSe. Зміни в реальній та уявній частинах оптичної діелектричної сталої відповідали тим, які спостерігалися для оптичних констант $k(\lambda)$ та $n(\lambda)$, тобто їх значення монотонно зменшувалися зі збільшенням довжини хвилі падаючого випромінювання. [37].

3.3 Визначення оптичної ширини забороненої зони плівок

Оптична ширина забороненої зони (band gap) визначається енергетичною різницею між валентною зоною та зоною провідності. Оптична ширина забороненої зони може бути виміряна або визначена декількома способами. Одним з поширених методів є спектроскопія пропускання. Оптична ширина забороненої зони може бути визначена з аналізу залежності пропускання від енергії фотонів. У зоні забороненої зони поглинання світла мінімальне, тому її ширина може бути визначена з аналізу пропускання.

Інший метод - фотолюмінесценція, де світло випромінюється матеріалом при поглинанні фотонів. Аналізуючи спектр фотолюмінесценції, можна визначити енергію, відповідну оптичній ширині забороненої зони.

Для досліджених плівок оксиду цинку наведені типові залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. Перетин дотичної до цих залежностей з віссю абсцис визначає оптичну енергію ЗЗ матеріалу [26].

Авторами будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для зразків ZnO, які зображені на рисунку 3.8.

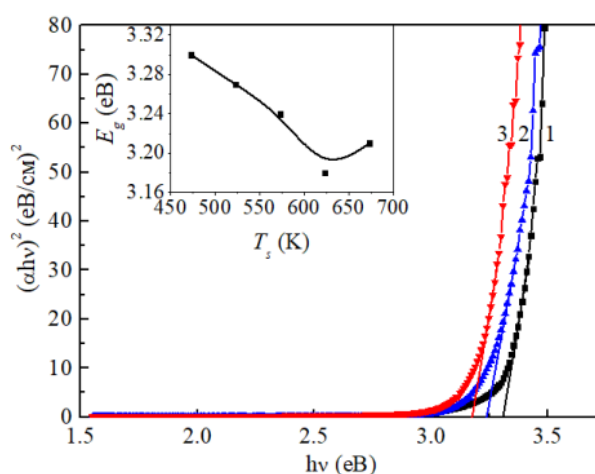


Рис. 3.8 – Типові залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ для зразків оксиду цинку, одержаних при температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 573 (2), 623 (3) [10]

За результатами досліджень автор прийшов до висновку, що ширина забороненої зони (ЗЗ) в плівках залежить від температури конденсації (T_s) і змінюється в діапазоні від 3,18 еВ до 3,30 еВ. Значення ширини ЗЗ у масивному матеріалі ZnO складає 3,37 еВ. При збільшенні температури конденсації плівок ZnO, ширина ЗЗ спочатку зменшується, але після досягнення $T_s = 623$ К починає збільшуватися. Це може бути пов'язано зі збільшенням розміру зерен у плівках ZnO та покращенням їх структури, що призводить до зменшення кількості дефектів.

Наявність багатьох дефектів у матеріалі дещо зменшує значення ширини ЗЗ у плівках порівняно з масивним матеріалом. Проте, коли формуються плівки при достатньо високих значеннях T_s , вони мають малу кількість структурних дефектів

та великі розміри зерен, що призводить до того, що властивості цих плівок наближаються до властивостей масивного ZnO.

В роботі [38] досліджено значення β матеріала ZMO, на рис. 3.9 зображено типова залежність $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$, що використана для визначення E_g .

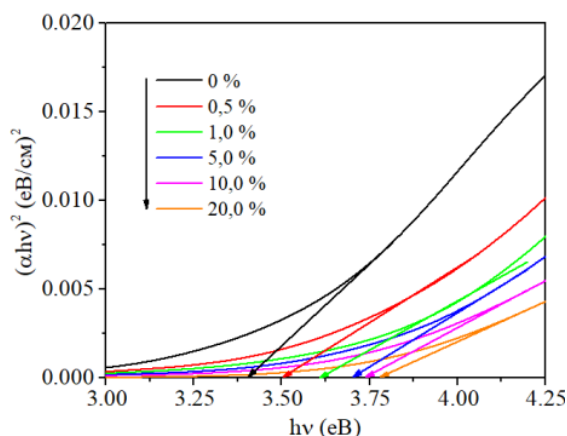


Рис. 3.9 – Залежність $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ для плівок ZMO

Виявлено, що ширина забороненої зони (β) у досліджених зразках коливається в діапазоні від 3,40 еВ (при 0 ат. %) до 3,79 еВ (при 20 ат. %). Отримані значення β схожі на ті, що були визначені для нанокристалів, виготовлених з легованим магнієм за допомогою розчинів [38].

В роботі [39] були досліджені оптичні властивості ZnSe. За результатами експериментів, вчені встановили, що отримані плівки були полікристалічні за своєю структурою, а ширина забороненої зони матеріалу E_g знаходилась в діапазоні від 2,60 до 2,72 еВ. Вони також помітили, що ширина забороненої зони зменшувалася зі зростанням температури конденсації плівок. Зниження оптичної ширини забороненої зони пояснюється збільшенням розмірів кристалітів і зменшенням внутрішньої напруги у плівках, як встановили дослідники.

У роботі [40] проводився розрахунок заборонених зон CdSe, отриманих за допомогою вакуумного випаровування на скляних підкладках, в залежності від умов отримання конденсатів та їх післяпродажного відпалу. Температура нанесення

плівок становила $T_s = 100, 200, 300$ К, а після нанесення вони були відпалені за такими температурними режимами: $T_{\text{відп}} = 473, 573, 673$ К.

В результаті проведених оптичних досліджень було виявлено, що до відпалу на графіку залежності $(\alpha h\nu)^2 - \nu$ (рис. 3.10) спостерігаються дві різні лінійні ділянки.

Дослідники здійснили виміри двох різних значень енергії. Більші значення ($E_{g_2} = 1,83-1,87$ еВ) відповідають ширині забороненої зони матеріалу з урахуванням розщеплення валентної зони, зумовленого спіно-орбітальною взаємодією. Значення $E_{g_1} = (1,65-1,72)$ еВ, зі свого боку, добре збігаються з відомими даними щодо ширини забороненої зони

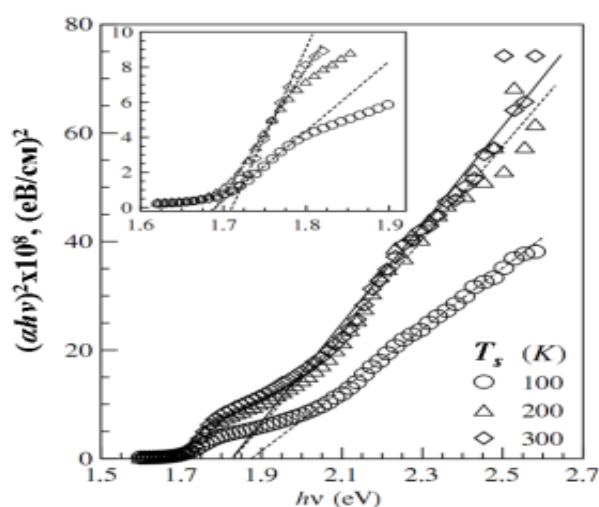


Рис. 3.10 - $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ - залежності, що використані для визначення оптичної ширини 33 плівок CdSe, отриманих при 100 К, та в подальшому відпалених (на вкладці) [40]

На основі досліджень авторами було виявлено, що процес відпалу зразків не має суттєвого впливу на розміри кристалітів і оптичну ширину забороненої зони досліджувального матеріалу E_{g_1} .

У той же час, значення E_{g_2} збільшувалося до 2,25 еВ зі зростанням температури відпалу зразків.

У роботі [41], що стосується дослідження оптичних властивостей плівок ZnSe, автори спостерігали на залежностях $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ дві різні лінійні ділянки, які відповідають різним енергіям (табл. 3.1, рис.3.11).

Таблиця 3.1

Значення енергій ЗЗ матеріалу тонких плівок ZnSe [41]

Зразок	Ts = 200 К		Ts = 548 К	
	E _{g1} , eV	E _{g2} , eV	E _{g1} , eV	E _{g2} , eV
невідпалений	2,60	3,02	2,64	3,04
T _{відп} = 473 К	2,62	2,92	2,63	3,02
T _{відп} = 573 К	2,64	2,88	2,63	2,98
T _{відп} = 673 К	2,66	2,82	2,63	2,92

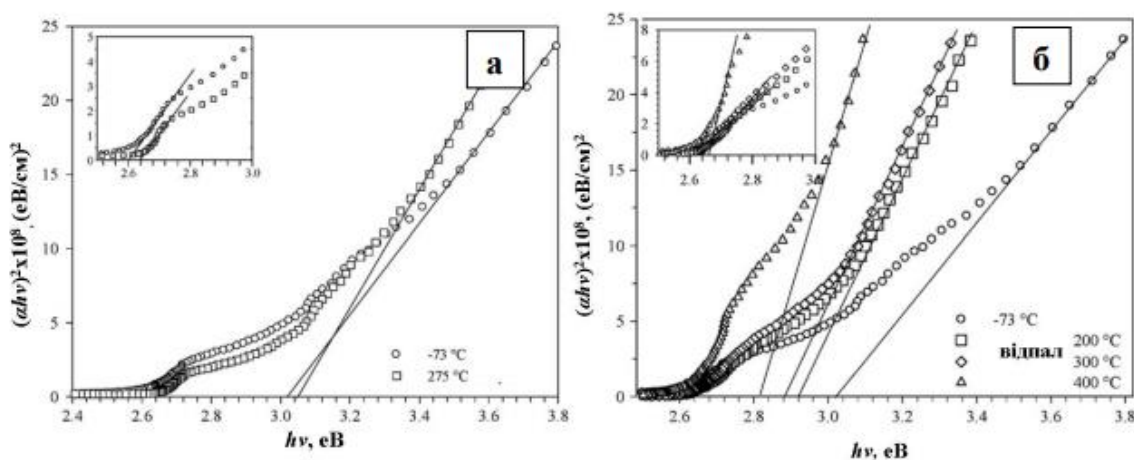


Рис. 3.11. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ – залежності, що використані для визначення оптичної ширини ЗЗ плівок ZnSe; наведені дані для плівок до (а) та після (б) відпалу [41]

У дослідженні [40] також було помічено наявність двох лінійних ділянок на залежностях для гексагональних плівок CdSe. Це явище пояснюється розщепленням валентної зони матеріалу через спін-орбітальну взаємодію. Схожа ситуація спостерігається у ZnSe зі структурою сфалериту, де розщеплення валентної зони викликається спін-орбітальною взаємодією при $k = 0$.

Автором роботи [3], як видно з рис. 3.12, на залежностях $(\alpha h\nu) - h\nu^2$ у зазвичай спостерігаються дві лінійні ділянки, які при екстраполяції дають два різних значення енергії. Менші значення $E_{g1}=(1,67-1,74)$ еВ відповідають ширині забороненої зони матеріалу згідно раніше розглянутих джерел.

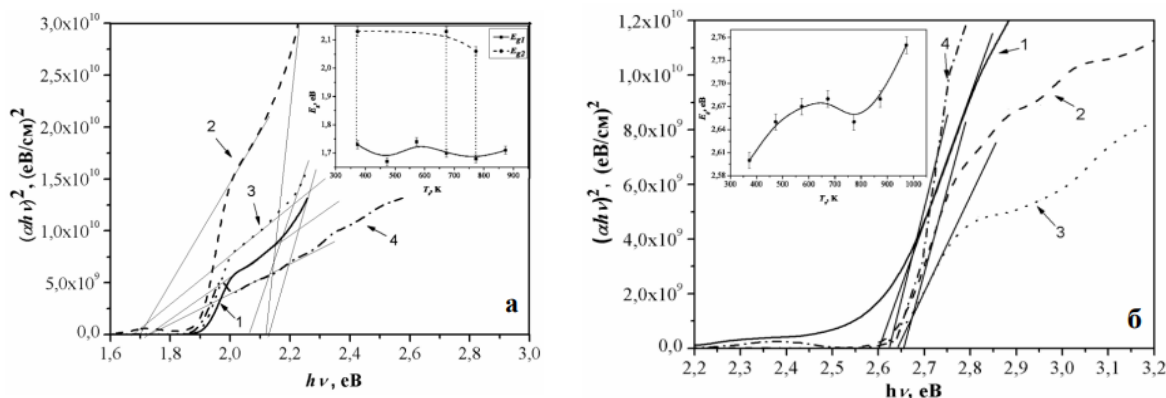


Рис. 3.12. $(\alpha h\nu) - h\nu^2$ залежності плівок CdSe (а) та ZnSe (б), отриманих при $T_s=973$ K (CdSe); 1073 K (ZnSe), та різних T_s , К: 1 – 373; 2 – 673; 3 – 773; 4 – 873 [3].

В роботі [41] автор отримав $E_{g1}=(1,68-1,71)$ еВ, дані були трохи нижчі порівняно з ін. дослідниками, плівка була нанесена методом вакуумного випаровування.

В дослідженні [42] автори вивчали залежність ширини забороненої зони плівок CdSe від їх товщини, які були отримані методом гарячої стінки при температурі підкладки $T_s=400$ К. Виявлено, що зі збільшенням товщини плівок від 350 нм до 1800 нм, значення E_g зменшувалося від 1,69 до 1,61 еВ [43].

Збільшення ширини забороненої зони в плівках ZnSe при збільшенні температури конденсації може бути пояснено зростанням кількості гексагональної фази у цих плівках при підвищенні температури конденсації. [44-45].

Після проведення дослідження можна зробити висновок, що ZnSe, які були отримані за допомогою методу термічного випаровування в КЗО, мають потенціал для використання як віконні шари у гнучких сонячних елементах. Це пояснюється їх високим коефіцієнтом пропускання та заломлення світла в широкому спектральному діапазоні, а також низьким рівнем відбивання світла від поверхні. З погляду застосування, плівки кадмієвого селеніду можуть бути використані як

поглинальні шари у сонячних елементах або як складові компоненти фотоактивних пристроїв [46].

ВИСНОВКИ

Під час виконання дипломної роботи було досліджено:

1. Фізичні властивості різноманітних груп плівкових матеріалів та описано основні ефекти, які змінюють їх властивості, а саме такі як розмірний ефект та структура.

2. Розглянуто фізичні, структурні та електричні властивості саме досліджувальної групи плівок групи A_2B_6 . Більш детальну увагу було приділено таким матеріалам як Оксид цинку, Селід цинку та кадмію.

Можно зробити висновок, що плівкові матеріали повинні володіти стійкістю своєї структури та фазового складу при зміні температури, деформації, впливу магнітного поля та інших факторів, які відбуваються в робочому діапазоні. Також вони повинні мати стабільні характеристики, що зберігаються протягом цього діапазону. Для наглядного сприйняття характеристик ZnO , $CdSe$ та $ZnSe$ їх було зведено до таблиці, де можна зробити досконале порівняння властивостей.

3. Було досліджено використання та вплив фізичних характеристик на робочі параметри структур. Найбільш масове застосування з'єднання типу A_2B_6 знайшли як люмінесцентні покриття екранів. Зацікавленість сполуками A_2B_6 пояснюється особливими фізичними властивостями цих матеріалів, які забезпечують їх широке застосування в різних пристроях, таких як оптичні, акустичні, електронні, оптоелектронні, ядерні та інші.

4. В другому розділі виконуваної роботи було розглянуто сучасні методи одержання плівок, переваги та недоліки кожного з них. Особливу увагу було приділено хімічним методам конденсації, адже вони не потребують використання вакуумних технологій. Було проаналізована структурна схема системи для спреї-піролізу та зведено у таблицю умови одержання декільких типів плівок.

Було описано основні методики проведення оптичних досліджень та детально досліджені методи та умови дослідження даної групи плівкових матеріалів, для

наглядного сприйняття була представлена схема раманівського розсіювання, яка була використана для одного з методів.

5. В третьому розділі вся увага була приділена оптичним властивостям плівок групи A_2B_6 . За результатами дослідження можна зробити висновок, що дані характеристики є сильно залежні від декількох факторів, а саме: хімічного складу, структури та упорядкування, товщини плівки, обробки та умови виготовлення. Ці характеристики можуть бути керовані шляхом оптимізації процесів виготовлення, вибору відповідних матеріалів та товщини плівок.

6. Під час дослідження були вивчені спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання (T), відбиття (R), поглинання (A) та заломлення (n) відповідних зразків.

Досліджені плівки мали достатньо високий коефіцієнт пропускання світла. Для CdSe він становить – $T = 65-70 \%$; ZnSe – $T = 75-85 \%$.

Дослідження показало, що плівки ZnSe, які мають довжину хвилі λ більше 650 нм, володіють високим коефіцієнтом пропускання, який майже досягає 70-80%.

Дослідження матеріалу CdSe продемонстрував, що даний матеріал має здатність поглинати значну кількість падаючого на нього світлового випромінювання.

Отже, використання плівок групи A_2B_6 з оптимальними оптичними властивостями має великий потенціал у багатьох сферах, зокрема в сонячних батареях, світлодіодах, фотодетекторах та інших оптичних пристроях. Ці матеріали можуть сприяти покращенню ефективності та якості оптичних пристроїв, а також розвитку нових технологій, які вимагають точного керування світлом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Проценко С.І. Структура, дифузійні процеси і магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових матеріалів / С.І. Проценко, І.В. Чешко, Л.В. Однорець, І.М. Пазуха [За заг. ред. І.Ю. Проценка]. – Монографія. - Суми: Вид-во СумДУ, 2008. – 197 с.
2. <https://studfile.net/preview/1906313/>-Синтез, структура, властивості, дата доступу 17.02.2023 р.
3. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe та ZnSe і гетеропереходів на їх основі. Дисс кандидата наук 01. 04. 01 Іващенко Максим Миколайович- Суми, 2014.-163с.
4. Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І., Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів. Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
5. <https://studfile.net/preview/6324003/page:4/> - Основные параметры и свойства тонких пленок, дата доступу 17.02.2023р.
6. Проценко С.І. Структурно-фазовий стан, стабільність інтерфейсів та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем / [С.І. Проценко, І.В. Чешко, Д.В. Великодний, І.М. Пазуха, Л.В. Однорець, І.Ю. Проценко, О.В. Синашенко]// Успехи физ. мет. – 2007. – Т. 8, № 4. – С. 247-278.
7. <http://konkord-el.ru/opticheskie-kristally/monokristally-soedinenij-gruppy-a2b6.html> - Соиденения A2B6, дата доступу 17.02.2023р.
8. Гончаров Е.Г., Семенов Г.В., Угай Я.А. Химия полупроводников. // Воронеж: ВГУ, 1995. - 270 с.
9. Kumar M. H. Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells / M. H. Kumar, N. Yantara, S. Dharani[et al.] // Chemical Communications. – 2013. – Vol. 49, №94. – P. 11089

10. Оптимізація структурних, електричних та оптичних характеристик шарів тонкоплівкових сонячних елементів на основі оксидів Mg, Zn, Cu, отриманих спреї-піролізом. Дисс кандидата наук 01.04.01 Д'яченко Олексій Вікторович – Суми, 2019 р. 196с.
11. Horley P.P. On correlation of CdS and CdSe valence band parameters / P.P. Horley, V.V. Gorley, P.M. Gorley [et al] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 480 – 481. – P. 376 – 386
12. Look D. C. Recent advances in ZnO materials and devices / D. C. Look // *Materials Science and Engineering: B*. – 2001. – Vol. 80, №1. – P. 383–387.
13. 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 // *Bulletin of Materials Science*. – 2014. – Vol. 37, №3. – P. 433–439. 87.
14. Chung J.-K. Structural and optical properties of be-doped ZnO nanocrystalline films by pulsed laser deposition / J.-K. Chung, W.-J. Kim, S. S. Kim[et al.] // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516, №12. – P. 4190–4193.
15. Hankare P.P. X-ray and optical properties of chemically deposited nanocrystalline CdSe thin films / P.P. Hankare, P.A. Chate, D.J. Sathe [et al] // *J. Alloy Compd*. – 2010. – V. 503. – P. 220 – 223
16. <https://studfile.net/preview/309356/page:13/> - Применение полупроводников соиденения типа A2B6, дата доступа: 19.02.2023р
17. Dharmadasa I.M. *Advances in thin-film solar cells* / I.M. Dharmadasa – Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, CRC Press, 2012. – 216 p.
18. Sagatelyan G.R. «Technologiya izgotovleniya piezoelectricheskikh preobrazovateley dlya aparatov ultrazvukovoi terapii, diagnostiki i hirurgii [Piezoelectric transducer manufacturing technology for ultrasound therapy, diagnostics and surgery devices]» : Uchebnoe posobie po kursu “Technologiya priborostroeniya”. Izdatelstvo MGTU, 1993, ISBN: 5-7038-0949-5
19. Г. Ільчук, А Кушеба , Р. Петрусь , І Семехів, В. Гайдучок, Оптична властивості тонких плівок CdSe відпалених в атмосфері. Навчальний посібник – Львів. Вид-во Львівська політехніка 2020. – 286 с.

20. Проценко І.Ю. Технологія одержання плівкових матеріалів [Проценко І.Б Шумакова Н.І] – Суми 2008р. 235с.
21. <https://ua-referat.com/> - Методи одержання тонких плівок, дата доступу: 12.03. 2023р.
22. <https://studopedia.com.ua/> - Методи отримання тонких плівок, дата доступу: 12.03.2023р.
23. Diachenko O. V. Structure and substructure properties of magnesium oxide thin films / O.V. Diachenko, A.S. Opanasuyk, D.I. Kurbatov, S.S. Patel, R.R. Desai, D. Lakshminarayana, C.J. Panchal, P. Suryavanshi // *Invertis Journal of Science & Technology*. – 2016. – Т. 9. – №. 2. – P. 72-78.
24. Diachenko O. V. Structural properties of magnesium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique // A.V. Dyachenko, A.S. Opanasuyk, D.I. Kurbatov, S.B. Bolshanina, V.M. Kuznetsov // *Proceedings of the International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”* 2014. – V. 3, № 1. – P. 01PCSI05-1–01PCSI05-4.
25. Guan W. L. Optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films deposited on silicon and sapphire substrate by rf magnetron sputtering / W. L. Guan, J. Lian, Y. X. Yu[et al.] // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. – 2014. – Vol. 125, №18. – P. 5167–5170.
26. Структурные и оптические свойства солнечных элементов на основе пленок ZnO и AlN, Дисс кандидата наук 01.04.01 Мухаммед Абид Аль Карим - Суми 2012-196с.
27. Alhamed M. Structural and optical properties of ZnO:Al Film prepared by the sol- gel method / M.Alhamed,W.Abdullah // *J Electron. device* - 2010. – V.7, №1. – P.245-249.
28. Mondal A. Preparation of Al-doped(AZO) thin film by sol- gel / A. Mondal , K.P. Kanta, P. Mitra // *J Phys. Sci.* – 2008. – V.12., №1 – P. 221-229.
29. <https://studfile.net/preview/3536009/page:17/>, методи проведення оптичних властивостей, дата доступу: 20.04.2023р

30. <http://www.dslib.net/optika/kompleks-metodik-dlja-issledovaniya-opticheskimi-metodami-tonkoplenochnyh-struktur.html>, оптичні дослідження, дата доступу: 20.04.2023р.
31. Venkatachalam S. Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films / S. Venkatachalam, Y.L. Jeyachandram, P. Suresh Kumar [et al] // Mater. Charact. – 2007. – V. 58. – P. 794 – 799.
32. Гнатенко Ю.П. Фотолюминесценция и многофотонное комбинационное рассеивание света в кристаллах $Zn_{1-x}Mn_xTe$, легированных Ni и Co / Ю.П. Гнатенко, О.А. Шигильчев, Е. Рутковский [и др.] // ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 616 – 621.
33. Дрозденко Д.О. Структурні та оптичні властивості плівок селеніду кадмію / Д.О. Дрозденко, М.М. Іващенко, В.В. Косяк [та ін.] // Матеріали Науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій. – Суми, 19-23 квітня, 2010 р. – С. 115 – 116.
34. Ivashchenko M.M. Structural and optical characteristics of CdSe and Znse films on non-oriented substrates / M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk, N.M. Opanasyuk [et al] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2011. – V. 14, № 2. – P. 157 – 163
35. 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.] // Surface and Interface Analysis. – 2015. – Vol. 47, №5. – P. 601–606.
36. Берченко Н.Н. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. – Москва: Воениздат, 1982. – 145 с.
37. Raturi A.K. Structural and photoconducting properties of sprayed CdSe films / A.K. Raturi, R. Thangaraj, A.K. Sharma [et al] // Thin Solid Films. – 1982. – V. 91. – P. 55 - 64.

38. Ayouchi R. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon / R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J. Ramos-Barrado // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – Vol. 247, №3–4. – P. 497–504.
39. Venkatachalam S. Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films / S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass [et al] // *Phys. B*. – 2005. – V. 358. – P. 27 – 35
40. Bacaksiz E. Effect of substrate temperature and post-deposition annealing on the properties of evaporated CdSe thin films / E. Bacaksiz, B.M. Bosoi, M. Altunbas [et al] // *Phys. Stat. Sol. B*. – 2007. – V. 244, № 2. – P. 497 – 504
41. Ashraf M. Effect of annealing on structural and optoelectronic properties of nanostructured ZnSe thin films / M. Ashraf, S.M.S. Akhtar, A.F. Khan [et al] // *J. Alloy. Compd.* – 2011. – V. 509. – P. 2414 – 2419.
42. Venkatachalam S. Optoelectronic properties of ZnSe thin films / S. Venkatachalam, S. Agilam, D. Mangalaraj [et al] // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* – 2007. – V. 10. P. – 128 – 132.
43. Shapoval P. The conditions effect of obtaining CdS and CdSe films on their structural and optical properties / P. Shapoval, R. Guminilovych, I. Yatshyshyn // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – V. 7, № 3. – P. 345-350
44. Берченко Н.Н. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы / Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. – Москва: Воениздат, 1982. – 145 с.
45. Tenne R. Photoluminescence of CdSe: Evidence of selective etching of donor states / R. Tenne, H. Mariette, C. Levy-Clement [et al] // *Phys. Rev. B*. – 1987. – V. 36. – P. 1204 -1209.
46. Ivashchenko M.M. Modeling of the main working parameters of solar cells based on ZnTe/CdSe and ZnSe/CdSe heterojunctions / M.M. Ivashchenko, A.S. Opanasyuk // *Research Bulletin SWorld*. – 2013. – J. 21314 – P. 12 – 18.

