

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 171 Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Методи одержання наноструктурованих плівок напівпровідників

Здобувача групи ЕІ-91к

(шифр групи)

Павленка Сергія Вікторовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

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

(підпис)

Сергій Павленко

(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

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є сучасні способи отримання напівпровідникових плівок у нанорозмірному діапазоні.

Мета роботи полягає в аналізі обраних методик отримання та дослідженні морфологічних, структурних та субструктурних параметрів синтезованих плівок CdSe та CZTS.

При виконанні роботи використовувалися методи систематизації, синтезу, узагальнення, закріплення попередньо набутих теоретичних знань, математичного аналізу, аналізу літературних джерел та електронний мікроскоп, рентгенівська дифрактометрія, вакуумна установка, вимірювальні прилади, графічні редактори та пакет програм для числового аналізу даних й наукової графіки OriginLab.

У результаті проведених досліджень було визначено, що серед лінійки доступних методик отримання напівпровідникових нано покриттів перспективні місця займають молекулярно-променева епітаксія, вакуумне випаровування, спреї-піроліз та атомно-шарове осадження. Також встановлено, що на властивості таких плівок впливає цілий ряд параметрів, проте найбільший внесок був помічений саме при зміні температурного режиму підкладки.

Робота викладена на 39 сторінках, у тому числі включає 12 рисунків, 3 таблиць, список цитованої літератури із 44 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: НАПІВПРОВІДНИКОВІ ПЛІВКИ, ФІЗИЧНІ МЕТОДИ, ХІМІЧНІ МЕТОДИ, СЕЛЕНІД КАДМІЮ, CZTS, МОРФОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ, СТРУКТУРНІ ТА СУБСТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ

SUMMARY

The object of research of this qualification work is a modern methods of obtaining semiconductor films in the nanoscale range.

The purpose of the work is to analyze the selected methods of obtaining and research the morphological, structural and substructural parameters of the synthesized CdSe and CZTS films.

The methods of systematization, synthesis, generalization, consolidation of previously acquired theoretical knowledge, mathematical analysis, analysis of references and electron microscope, X-ray diffractometry, vacuum equipment, measuring devices, graphic editors and a package of programs for numerical data analysis and scientific graphics OriginLab were used in the performance of the work.

Semiconductor films in the nanoscale range are of particular interest to researchers in various areas of modern scientific and technical activity. Their unique properties, "significantly" smaller amount of used, often not cheap material, compared to massive objects - are some of the arguments that are worth their attention. No less important are the technologies for obtaining these same structures, since a number of parameters will depend on them, such as: uniformity, adhesion, sputtering speed, the possibility of using this or that material, defectiveness, etc.

Constant fruitful work, a huge number of experiments, researches over a long period of time made it possible to find, develop and improve a line of techniques and technologies. Conventionally, they are divided into physical and chemical. One of the representatives of physical methods is molecular beam epitaxy, which has proven itself as an effective tool for creating ultrathin films or their composition with atomic precision of thickness control for a wide range of materials, for example compounds A_2B_6 , A_3B_5 , A_4B_6 , etc. However, its main disadvantages are the high cost and complexity of the equipment, deep vacuum, low deposition rate, and excellent purity of the vaporized material. Spray pyrolysis, from the category of chemical methods, is characterized by sufficiently high-quality coatings and the relative simplicity and cheapness of the technological process.

Obtaining any film, especially a nano-sized one, is a difficult issue, since there is no universal method that could work with every material and maintain the given parameters at a perfect level. Each technology has its advantages and limitations, in some cases these features can improve the sample, in others - spoil it. The raised question is fundamental for conducting this research - a detailed analysis of modern methods of obtaining nanostructured semiconductor surfaces with the subsequent selection of the most optimal technique.

Researching the characteristics of the films is an extremely important and irreplaceable process, since it is then that compliance with the previously set parameters is proven or disproved, and therefore the further "fate" of the element of the future product is determined. As sizes decrease, namely to nanometers, various features and limitations make the study of films an increasingly difficult task, but with the available range, research becomes quite realistic. There is a long list of such techniques as: transmission electron microscopy, raster (scanning) electron microscopy, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffractometry, energy-dispersive X-ray microanalysis, spectrophotometry, etc.

As a result of revealed research, it was determined that molecular beam epitaxy, vacuum evaporation, spray pyrolysis, and atomic layer deposition occupy promising positions among the range of available methods for obtaining semiconductor nano-coatings. It was also established that the properties of such films are affected by a number of parameters, however, the biggest contribution was noticed precisely when the temperature regime of the substrate changed.

The list of available technologies and equipment for obtaining semiconductor nanoscale films is quite extensive. They are divided into two groups: physical and chemical. When synthesizing the same coating using different techniques, the original film can have significantly different properties. This means that the choice of the method of obtaining is a very important and difficult issue. Each technology is characterized by certain properties, features, advantages, and disadvantages, so it is difficult to choose one ideal one.

New requirements of modern industry require new research and further development. Thin layers of CZTS and CdSe, thanks to their near-ideal physical, in particular optical, characteristics are beginning to be actively used in the field of thin-film solar,

optoelectronic, medical, and acoustic technology. Carrying out a numerical analysis, with the determination of morphological, structural and substructural properties of the synthesized film, allows you to establish their behavior, features, consider the possibility of application in devices, improve knowledge, etc.

The influence of such physical and technological conditions of film application as substrate temperature on surface morphology, topography, structural and substructural features of condensates has been established.

The work is based on 39 pages, including 12 figures, 3 tables, a reference list includes 44 sources.

KEY WORDS: SEMICONDUCTOR FILMS, PHYSICAL METHODS, CHEMICAL METHODS, CADMIUM SELENIDE, CZTS, SURFACE MORPHOLOGY, STRUCTURAL AND SUBSTRUCTURAL PROPERTIES

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК	8
1.1. Аналіз фізичних методів отримання плівок.....	8
1.2. Аналіз хімічних методів отримання плівок.....	12
1.3. Вибір оптимального методу одержання та детальний опис обладнання.....	15
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЧИСЛОВОГО АНАЛІЗУ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК	18
2.1. Фізичні властивості плівок CdSe та CZTS.....	18
2.2. Інструментарій для проведення дослідження.....	20
2.3. Методика дослідження морфології поверхні зразків.....	21
2.4. Методика дослідження структурних і субструктурних властивостей конденсатів.....	21
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	25
3.1. Морфологія поверхні одержаних плівок CdSe та CZTS.....	25
3.2. Дослідження структурних і субструктурних властивостей конденсатів.....	28
ВИСНОВКИ	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	35

ВСТУП

Напівпровідникові плівки нанорозмірного діапазону викликають особливий інтерес дослідників у різних сферах сучасної наукової та технічної діяльності [1, 2]. Їх унікальні властивості [3, 4], «помітно» менша кількість використовуваного, часто не дешевого матеріалу, в порівнянні з масивними об'єктами - одні з аргументів, котрі вартують їх уваги. Не менш важливими є технології отримання цих самих структур, оскільки від них буде залежати цілий ряд параметрів, такі як: однорідність, адгезія, швидкість напилення, можливість застосування того, чи іншого матеріалу, дефектність тощо.

Постійна плідна праця, гігантська кількість експериментів, досліджень протягом великого проміжку часу дозволила знайти, розвинути та покращити лінійку прийомів і технологій. Умовно їх розділяють на фізичні та хімічні [5]. Один із представників фізичних методів є молекулярно-променева епітаксія, яка зарекомендувала себе, як ефективний засіб для створення надтонких плівок, або їх композиції з атомарною точністю контролю товщини для широкого спектра матеріалів, наприклад сполуки A^2B^6 , A^3B^5 , A^4B^6 та ін. [3, 6]. Проте її основними недоліками є дороговизна й складність обладнання, глибокий вакуум, низька швидкість осадження та відмінна чистота випаровуваного матеріалу. Спрей-піроліз, із розряду хімічних методів, характеризується достатньо якісними покриттями та відносною простотою і дешевизною технологічного процесу.

Отримання будь-якої плівки, тим більше нанорозмірної, складне питання, оскільки немає універсального методу, котрий міг би працювати з кожним матеріалом та підтримувати задані параметри на досконалому рівні. Кожна технологія має свої переваги та обмеження, в одних випадках ці особливості можуть покращити зразок, в інших – зіпсувати. Поручене питання є основоположним для проведення даного дослідження – детальний аналіз сучасних методів отримання наноструктурованих поверхонь напівпровідників з подальшим вибором найбільш оптимальної методики.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК

1.1. Аналіз фізичних методів отримання плівок

Нанонаука та нанотехнології сьогодення пропонують достатній перелік фізичних методів отримання напівпровідникових матеріалів як для дослідницьких робіт, так і для масового виробництва. Останніми роками в наукових працях у галузі електронної техніки для систем зв'язку та телекомунікацій, оптоелектроніки, світлотехніки, мікрохвильової техніки, медичного обладнання найбільш часто фігурують вакуумне осадження, молекулярно-променева епітаксія, електронно-променево осадження, магнетронне розпилення [7].

Слід зазначити, що фізичними називають методи, у котрих осаджений і сконденсований матеріал є одним і тим самим й в основному використовується вакуум.

Наш літературний огляд буде полягати в аналізі тільки певних методик формування квантово-розмірних напівпровідникових структур.

Одним із яскравих представників є **молекулярно-променева епітаксія (МПЕ)**. Метод бере свій початок від 1964 року, де на монокристалічній підкладці NaCl (усім відома, як кам'яна сіль) було отримано якісні плівки PbS (сірчаний свинець) з використанням молекулярних пучків [6]. Згодом, у 1968 році за умов сильно розрідженого середовища на монокристалічних плівках GaAs було вирощено епітаксійні плівки арсеніду галію [5]. Проте розвиток до того самого вигляду, у якому ми можемо уявити установку зараз (рис. 1.1), розпочався від моменту створення і масового виготовлення певного вакуумного обладнання. Початок датується сімдесятими роками ХХ століття [3].

МПЕ є аналогом традиційного вакуумного випаровування, але в більш досконалому виконанні з комплексом складного та вартісного обладнання. Її основні складові елементи: дво- або трикамерна (може застосовуватися у сучасних

установках) система, трьохступенева вакуумна система, високовольтне джерело живлення, обчислювальна апаратура.

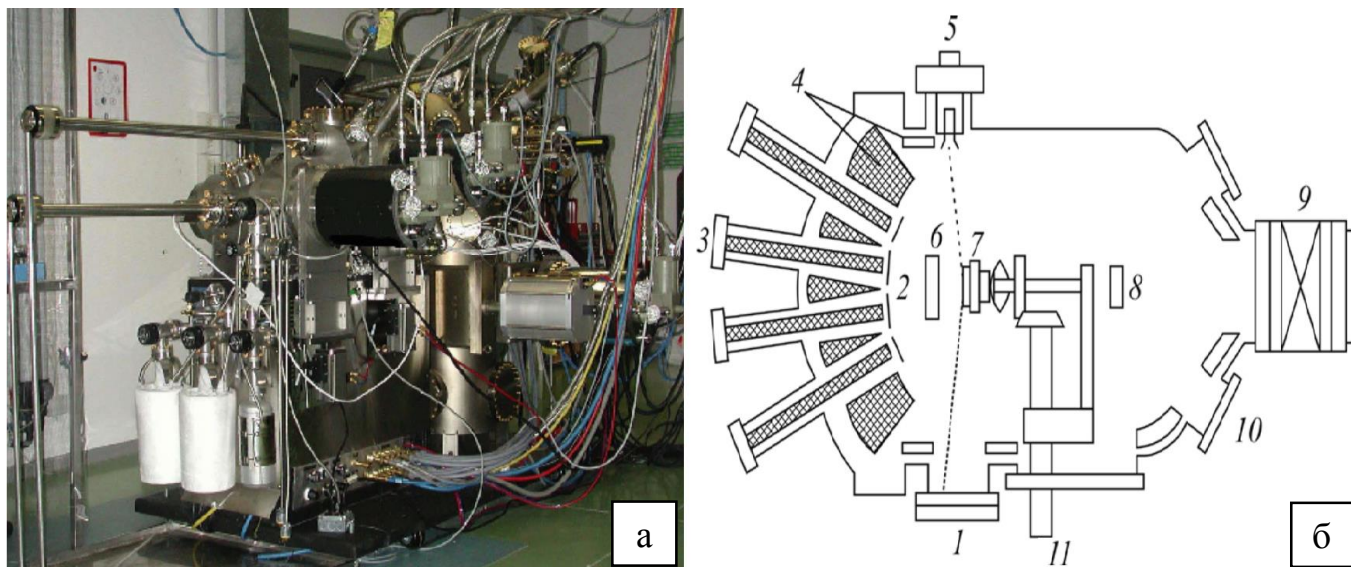


Рис. 1. 1. Зовнішній вигляд (а) та схема ростової камери (б) установки молекулярно-променевої епітаксії: 1 – флуоресціувальний екран; 2 – керовані заслінки комірок; 3 – ефузійна комірка (комірка Кнудсена); 4 – криоекрани; 5 – електронна гармата; 6 – основна заслінка; 7 – обертовий тримач підкладки; 8 – вимірник вакууму; 9 – вакуумний шлюз для заміни зразків; 10 – оглядове вікно; 11 – вісь двигуна для обертання підкладки та живлення підігрівача кристалу. Рисунок адаптовано із робіт [3, 5]

У основному робочому об'ємі, котрий знаходиться в умовах надвисокого вакууму (близько 10^{-8} Па.), розміщені ефузійні комірки, які подають молекулярні та атомні пучки матеріалу на розігріту підкладку. Кожна з комірок Кнудсена ізольована від теплової взаємодії між собою екранами, має окремий підігрівач та заслінку, тому параметри розпоршення матеріалів гнучко регулюються. Для підвищення однорідності нарощуваної плівки кристал обертають.

Пучок робочої речовини, надійшовши до підкладки, починає поатомно її заповнювати. Саме завдяки цій особливості вдається формувати плівки, їх композиції, структури як простої, так і складної геометрії практично ідеальними,

тобто з різкими межами та виключною точністю [8]. МПЕ працює з широким переліком різнорідних (провідники, напівпровідники, ізолятори) матеріалів, але загалом найбільш перспективними виявилися НП груп A^2B^6 , A^3B^5 , A^4B^6 , SiGe тощо.

До складу можливого дослідницького обладнання входять: система дифракції електронів - інформація про структуру поверхні, мас-спектрометр - перевірка залишкового газу, електронний оже-спектрометр – визначення хімічного складу та чистоти поверхні зразка.

До основних переваг розглянутої методики віднесемо: отримання високоякісних плівок з атомарною точністю та різкою зміною складу елементу на межах шарів, можливість формування структур складної геометрії, а також за потреби проведення аналізу об'єкту дослідження.

Поруч з рядом позитивних сторін виділяються недоліки. Надвисокий вакуум, низька швидкість осадження (близько 1мкм/год); вартість та складність обладнання, використання надчистих матеріалів.

Здавалося би нові технології потребують нових підходів, проте метод **термічного (вакуумного) випаровування**, котрий має давнє походження, до сих пір не втратив своєї актуальності. Поряд з якістю характеристик зразка не менш важливим є простота та вартість його виготовлення. Інколи деякими параметрами, котрі не є критичними, можна знехтувати і обрати більш економічно вигідний метод. Зважаючи на це термічне випаровування все ще користується попитом у сучасних областях тонкоплівкової, зокрема й нанорозмірної технології [9].

Використавши узагальнену схему опишемо сутність цієї техніки (рис. 1.2).

Не вдаючись до особливих подробиць можна виділити ряд ключових елементів установки: випарник 1, підкладка 2, нагрівач підкладки 3, заслінка 4.

Робочий матеріал розміщують у пристрої для нагрівання, починають гріти, при досягненні певного температурного режиму починається процес інтенсивного випаровування. На розігріту підкладку, що знаходиться над випарником, здійснюється осадження відповідно до механізму конденсації. Наявність постійного вакууму порядку $10^{-3} - 10^{-5}$ Па дозволяє збільшити середню довжину вільного пробігу конденсованих молекул до рівня, де вони можуть безперешкодно

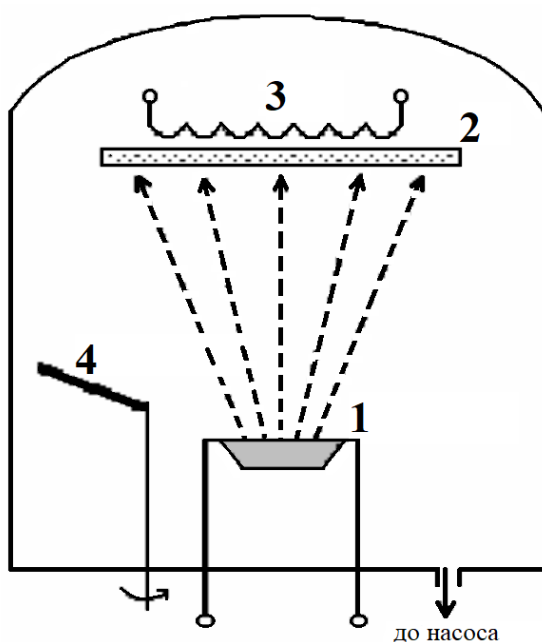


Рис. 1.2. Спрощена схема установки термічного випаровування у вакуумі [2]

рухатися. Підкладку гріють, але не вище ніж до значення критичної температури, тим самим встановлюють деякі параметри росту. У силу певних особливостей поверхня випаровуваного матеріалу містить домішки, і для унеможливлення їх потрапляння на підкладку на самому початку процесу розпилення заслінку закривають. Також цей функціональний елемент використовують для оперативного припинення подачі розпорошеного матеріалу.

У якості зовнішнього джерела тепла, тобто пристрою для нагрівання виступає: резистивне підігрівання, електронний, лазерний пучком або надвисокочастотне випромінювання. Кожен із них породив певні конструкційні, фізичні особливості, але принцип утворення плівки один і той самий.

До головних переваг технології відносять порівняну простоту, дешевизну та високу ефективність процесу, а також широкий діапазон швидкості випаровування матеріалу за рахунок регулювання потужності (нагріву). Переважно метод орієнтований на роботу з провідними матеріалами, проте застосовуватися можуть і неметали [10]. Вагомим обмеженням є слабка адгезія нарощуваного шару з підкладкою (енергія атомів випаруваних матеріалів складає 0,2 – 2 еВ), висока чутливість до домішок, забруднень на поверхні підкладки, інерційність, а також при

застосуванні типового резистивного нагрівання виявляються труднощі при роботі з тугоплавкими матеріалами (вирішується це питання вибором іншого типу нагрівача).

1.2. Аналіз хімічних методів отримання плівок

Віднести ту чи іншу технологію отримання нано плівок до певної групи буває інколи важко, а часом і неможливо. Хімічні методи можуть мати певні особливості та процеси фізичних методів, так і навпаки. При синтезі нано напівпровідникових структур науковці та дослідники користуються й віддають перевагу золь-гель, спреї-піролізу методам, хімічному осадженню з газової фази, хімічному осадженню з розчину, електрохімічному та атомно-шаровому осадженню [11]. Увесь асортимент доступних технологій не обмежується лише наведеними попередньо. Абсолютно універсальних методів не існує, питання вибору того чи іншого залежить від осаджуваного матеріалу та бажаних вихідних характеристик підкладки.

Процес, за якого до остаточного осадження структури на субстрат сполуки розпорошеного матеріалу вступають в хімічну реакцію є ключовим показником хімічних методів. У основному завдяки невеликій вартості та простоті такі методи були добре досліджені та вивчені.

Наприклад, своїми особливостями та перевагами спреї-піроліз приваблює до себе значну увагу при синтезі тонких оксидів металів, халькогенідів, оксидів шпінелі та сполук груп A^1B^6 , A^2B^6 , A^3B^6 , A^4B^6 тощо.

Спреї-піроліз (СП) – процес за якого на нагрітий субстрат наноситься тонка плівка шляхом розпилення прекурсору (розчинник, солі металу, домішки), де його компоненти вступають в хімічну реакцію й утворюють вихідну сполуку [12].

Типова конструкція такої техніки являє собою систему розпилювача, нагрівача підкладки, температурного контролера, джерела тиску з газом-носієм і прекурсора (робочого розчину) (рис. 1.3). Розпилювачі, тобто системи атомізації рідини за своєю природою класифікують на пневматичні, ультразвукові, електростатичні, гідравлічні та механічні, проте найбільшого розповсюдження здобули перші три [13].

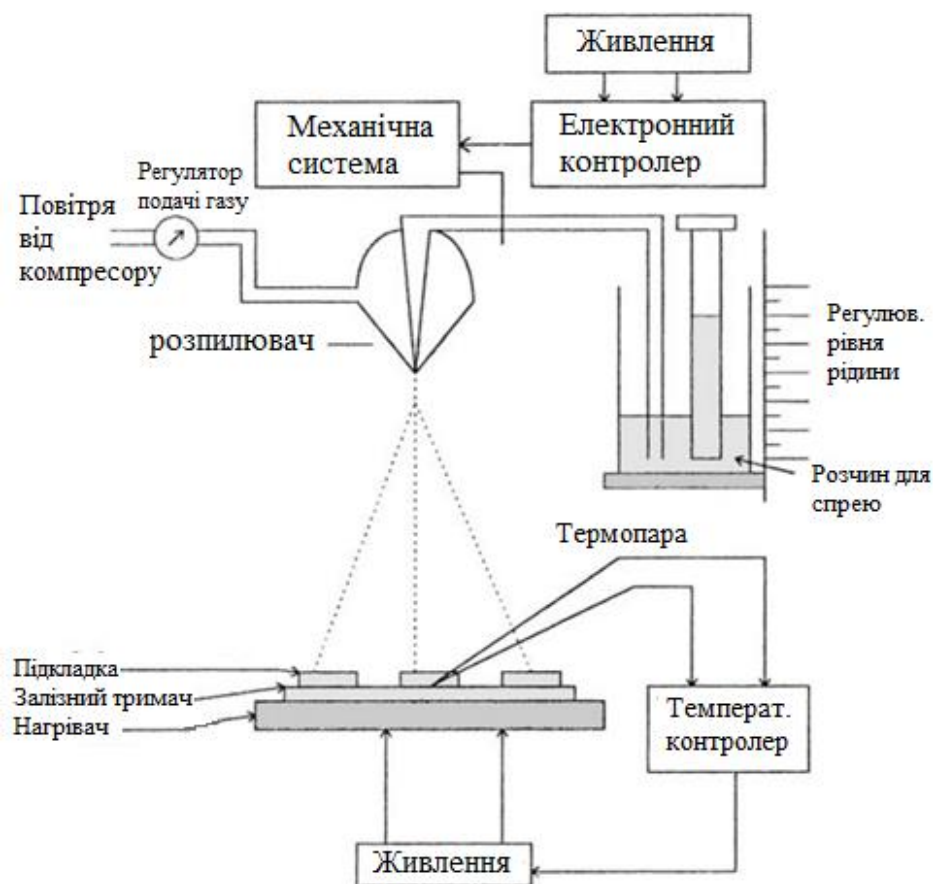


Рис. 1.3. Схема установки спреї-піролізу

Задля отримання передбачуваних властивостей плівки (механічні, електричні, хімічні, оптичні характеристики) попередньо аналізують змінні параметри процесу. До них відноситься температура поверхні підкладки, прекурсор (тип, концентрація солі, розчинник, добавки), швидкість потоку газу-носія/розчину, відстань сопло – підкладка [14]. Велика кількість досліджень підтверджує, що найважливішим параметром є саме температура, оскільки вона змінює морфологію та властивості нарощеної структури. Проте зрозуміло, що для утворення якісних зразків все ж таки одним параметром не обмежуються.

Високий ступінь регулювання процесу, широкий діапазон нарощуваних товщин, відсутність складного й високовартісного технологічного обладнання, не потребує вакууму, помірні робочі температури (100 – 500°C), хороша продуктивність при великих масштабах виробництва, практично без обмежень на матеріал, розмір та профіль підкладки – значущі риси СП. Але на скільки не здавалося все чудовим, є

певні дефекти. Це домішки вторинних фаз в утвореній структурі, обмеженість при роботі з об'єктами нетипових структурно-морфологічних параметрів [15, 16].

Широко розповсюдженим інструментом в отримання функціональних покриттів та надтонких плівок різних сфер застосування з безпрецедентним контролем товщини виявилася технологія, що має назву **атомно-шарове осадження (ALD)** [17]. У такий спосіб отримують метали, напівпровідники та діелектрики. Серед НП це оксиди, сульфідни, селеніди, арсеніди, телуриди тощо.

За визначенням ALD - це техніка синтезу тонких плівок, при якому хімічні реагенти циклічно вводяться в камеру росту, де вступають в реакцію, обмежуючись поверхнею зразка, та утворюють шар атомарного масштабу.

У загальному розумінні реактором є закрита камера з вакуумом, що має вхід (для напуску реагентів) та вихід (для вивільнення продуктів реакції та зайвих реагентів), в об'ємі якої розміщується підкладка, оточена нагрівачами. На рис. 1. 4. представлений один із можливих варіантів реалізації робочого об'єму.

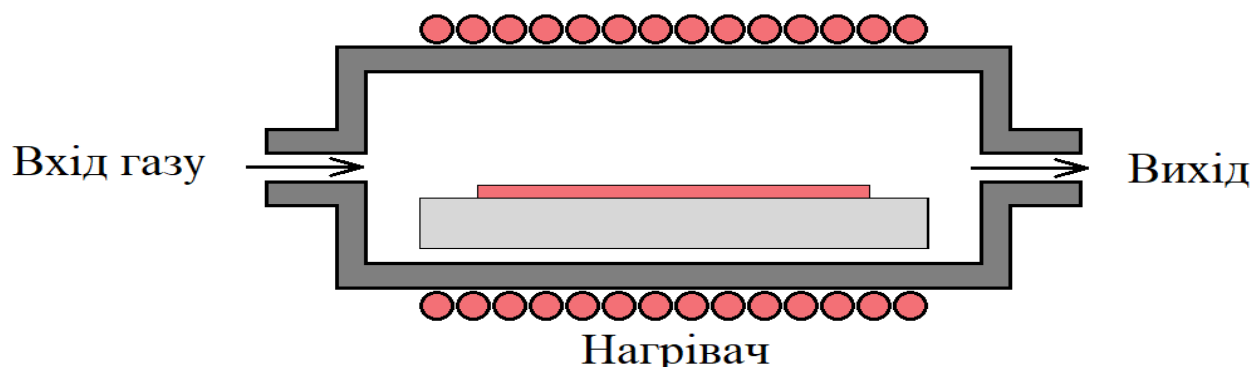


Рис. 1.4. Реактор проточного типу термічного ALD

При розгляді ALD захопивим є не на стільки конструкція установки, як процеси, що в ній відбуваються. Як зазначалося раніше вирощування плівки проводиться циклічно. Один цикл включає чотири події: введення першого прекурсору в реактор та утворення підшару; продувка та позбавлення від реагентів, котрі не взяли участь в хімічних реакціях; введення другого прекурсору та утворення шару; продувка та евакуація незалученої речовини та побічних продуктів [18]. При синтезі матеріалів, які формуються з більшого числа прекурсорів та реагентів

кількість етапів циклу буде відповідно збільшуватися. Один проведений цикл дорівнює одному нарощеному атомному шару. Висока якість плівок, однорідність та їх безпрецедентний контроль товщини пояснюється самообмежувальними поверхневими реакціями. Більш детальний аналіз цих питань розглянуто низкою авторів у роботах [19, 20].

Зменшення розмірів різних елементів схеми, приладу чи пристрою завжди носить актуальний характер, з огляду на це сучасна наноелектроніка диктує певні обмеження у якості та точності покриттів. Не кожен метод може задовільнити бажані потреби, чого не сказати про атомно-шарове осадження.

Перелік переваг є доволі обширним, тому наведемо основні: отримання високоякісних наноплівки, конформність [21], унікальний контроль товщини, порівняно низька температура процесу (200 – 400 °C).

Серед особливостей, що обмежують використання є повільність росту (100 – 300 нм/год), проте значно компенсує це обробка великими партіями. Тому в масовому виробництві ALD технологія є цілком раціональним рішенням.

Також критичним може бути ризик існування сторонніх домішок, оскільки метод є хімічним, а ступінь вакууму, порівняно з фізичними техніками, не високий.

Сучасні дослідження, зокрема в області хімії, направлені на розширення палітри хімічних елементів, які можна застосувати для отримання нано покриттів у такий спосіб.

1.3. Вибір оптимального методу одержання та опис його обладнання

З огляду на ефективні характеристики наноструктур у галузі сонячної енергетики [22], датчиках [23], інших приладах та пристроях [24], економічну вигідність, простоту, доступність, поширеність обладнання, гнучкий контроль розміру та морфології плівок, а також інших параметрів технологічного процесу, нами було обрано метод спреї-піролізу.

Візьмемо за основу серію робіт дослідників та науковців [25], де було розроблено модернізовану установку розпилювального піролізу, при цьому вирощувалися

напівпровідникові плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{SSe}_4$, що виявляють інтерес для сонячних перетворювачів.

Як повідомлялося раніше покриття отримані цим методом мають у своєму складі сторонні домішки. Ця особливість може й не матиме критичного характеру в окремих застосуваннях, але в основному це є недоліком. Природа виникнення цих домішок пояснюється середовищем камери росту. Оскільки метод безвакуумний, то за атмосфери кисню можуть проходити небажані хімічні реакції. Експериментаторам вдалося побороти це використавши герметичний об'єм, де процес росту проводиться в безвакуумному та безкисневому середовищі інертного газу азоту. Вигляд розробленого обладнання показаний на рис. 1.5. Встановлення та регулювання інших важливих технологічних змінних дозволяє отримати покриття з прийнятними характеристиками, тобто з достатньою чистотою, однорідністю та рівномірністю за площею, а також бажаними оптичними параметрами.



Рис. 1.5. Лабораторна установка спреї-піролізу з герметичною камерою [25]

Хоч реалізація розпилювального піролізу є модернізованою, проте основні складові елементи конструкції є аналогічними стандартній технології, розглянутої у попередньому підрозділі. Головна увага наділяється саме непроникній камері. У середині об'єму розміщується резистивний підігрівач з кварцевою пластиною зверху та термопарою, пневматична системи атомізації рідини з газовим обладнанням і

безпосередньо балоном з робочою речовиною. Для підтримання безкисневого середовища до реакційної камери під'єднаний балон з азотом, датчик газу з клапаном та блок управління.

Робота з установкою для отримання покриттів здійснюється у наступній послідовності. Попередньо оброблена підкладка розміщується та фіксується на нагрівачі, резервуар заповнюється робочим реагентом, реактор герметично закривається. Для початку роботи в камері росту за допомогою форвакуумного насоса досягають тиску 10^{-1} Па. Отримавши потрібний тиск насос вимикається, слідом через трубку закачується азот з невеликим надлишком, контролер при цьому слідкує за його кількістю. Вийшовши на потрібну температуру підкладки блок керування надає електричний сигнал компресору і починається розпорошення прекурсору з газом-носієм (аргоном).

Досягнувши поверхні субстрату частинки речовини починають розкладатися на простіші компоненти, утворюючи покриття. Для підтримання постійних технологічних параметрів, зокрема температуру, вчені робили зупинки після кожного осадження. Таке імпульсне розпилення продовжувалося до того моменту, поки товщина не досягне певного значення.

Таким чином автори розглянутих робіт змогли знайти та втілити спосіб як вивести розпилювальний піроліз на новий рівень, тобто розширити його сферу застосування, шляхом позбавлення неприємностей з вмістом вторинних домішок.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЧИСЛОВОГО АНАЛІЗУ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК

2.1. Фізичні властивості плівок CdSe та CZTS

Селенід кадмію та сульфід міді-цинку-олова широко відомі та розповсюджені матеріали в приладах електроніки, зокрема нанорозмірної. Вони успішно застосовуються в галузі сонячної техніки, в акустичних, оптоелектронних і біомедичних приладах.

CdSe – прямозонний двокомпонентний напівпровідник групи A_2B_6 з шириною забороненої зони (ЗЗ) $E_g = 1,70$ еВ при кімнатній температурі ($T = 300$ К). Незалежно від способів та параметрів синтезу плівки її провідність завжди буде електронною, тобто n-типу, це є її важливою особливістю [26]. А що будуть визначати технології, способи та умови отримання плівки, так це її кристалічну структуру. Можливі такі варіанти: гексагональна, кубічна або змішана (суміш двох попередніх). За умов, що вважаються рівноважними, CdSe зазвичай кристалізується в гексагональну решітку типу вюрциту, просторова група - F43m [27].

Cu_2ZnSnS_4 – чотирикомпонентна сполука, прямозонний напівпровідник p-типу провідності. Він має практично ідеальну ширину ЗЗ ($E_g = 1,50$ еВ) та великий коефіцієнт поглинання $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$ [28]. З'єднання типу $I_2-II-IV-VI_4$ характеризується тетрагональною структурою двох типів: кестерит, станіт (рис 2.1).

Температура за якої матеріали плавляться складає $T_{\text{п}}(\text{CdSe}) = 1531$ К, $T_{\text{п}}(\text{CZTS}) = 1259$ К; густина $\rho_0(\text{CdSe}) = 5800$ кг/м³, $\rho_0(\text{CZTS}) = 4564$ кг/м³.

Наведені раніше та інші основні характеристики досліджуваних сполук представлено в табл. 2.1.

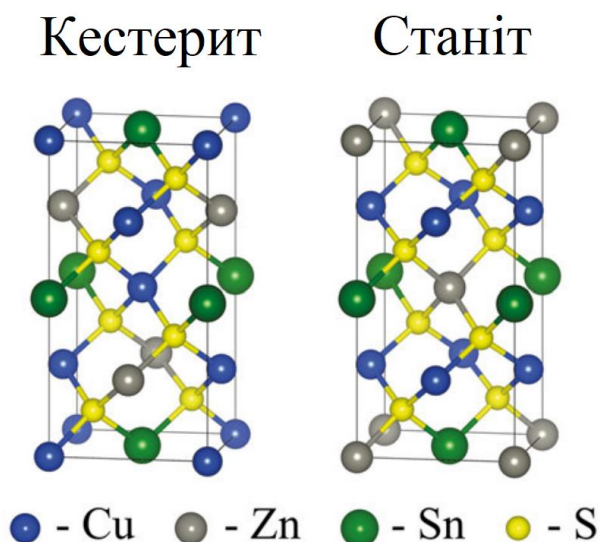


Рис 2.1 Кристалічна структура кестериту й станіту CZTS [29]

Таблиця 2.1.

Основні фізичні властивості CdSe та CZTS [30, 31]

Параметр	CdSe	CZTS
Параметри кристалічної решітки		
Тип ґратки	Сфалерит Вюрцит	Кестерит Станіт
Стала решітки a , нм	0,6077 (сфалерит) 0,4304 (вюрцит)	0,5430 (кестерит)
Стала решітки c , нм	0,7018 (вюрцит)	1,0845 (кестерит)
Густина ρ_0 , кг/м ³	5800	4564
Симетрія	F43m (вюрцит)	I4 (кестерит) I42m (станіт)
Електрофізичні характеристики		
Ширина забороненої зони (ЗЗ) E_g , еВ	1,70	1,50
Рухливість електронів μ_e , см ² /В · с	650	-
Рухливість дірок μ_h , см ² /В · с	30	15-35
Ефективна маса електронів m_e^*	0,13	0,07
Ефективна маса дірок m_h^*	0,45	0,26
Густина станів у валентній зоні N_V , м ⁻³	$2,00 \cdot 10^{24}$	$3,30 \cdot 10^{24}$

Продовж. табл. 2.1.

Густина станів у зоні провідності $N_C, \text{м}^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{24}$	$4,60 \cdot 10^{23}$
Діелектрична проникність, ϵ/ϵ_∞	9,50/6,20	(10,2-12,5)/ (7,7-8,4)
Термодинамічні та інші властивості твердого стану		
Температура плавлення $T_m, \text{К}$	1531	1259
Коеф. термічного розширення $\alpha_0, 10^{-6} \text{К}^{-1}$	4,65	1,80
Модуль Юнга $E_G, 10^6 \text{Н/см}^2$	10,20	87,70-88,50
Електронна спорідненість χ, eV	4,95	4,30

Фізичні характеристики нанорозмірних матеріалів CZTS, CdSe вивчені не достатньо добре в порівнянні з масивними зразками, тож проведення додаткових досліджень та експериментів не втрачає своєї актуальності. У певній мірі значна розповсюдженість складових елементів у земній корі, прийнятні оптичні параметри, дешевизна та інші особливості стали ще більшою рушійною силою для застосування CZTS, CdSe та більш глибоких досліджень цих перспективних матеріалів.

2.2. Інструментарій для проведення дослідження

Дослідження характеристик плівок - вкрай важливий та незамінний процес, оскільки саме тоді доводиться чи спростовується відповідність заданим попередньо параметрам, а отже й визначається подальша «доля» елемента майбутнього виробу. Зі зменшенням розмірів, а саме до нанометрових, різноманітні особливості та обмеження роблять вивчення плівок дедалі складнішою задачею, проте з наявним асортиментом дослідження стає цілком реальним. Виділяють протяжний список таких технік як: просвічуюча електронна мікроскопія, растрова (скануюча) електронна мікроскопія, сканувальна тунельна мікроскопія, атомна-силова мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія, енерго-дисперсійний рентгенівський мікроаналіз, спектрофотометрія тощо [12].

Утім наші дослідження будуть здійснені із застосуванням растрового електронного мікроскопа PEM-103, SEO-SEM Inspect S50-B та рентгенівського дифрактометра ДРОН - 4-07.

Скануючу електронну мікроскопію можна розглядати як ефективну технологію для дослідження неорганічних й органічних матеріалів у розмірному діапазоні від нанометра й до мікрметра. Зазвичай збільшення сягає 300 000 кратів (сучасні моделі PEM здатні досягати значення 1000 000x) і дозволяє отримати якісні й точні зображення для широкого спектру матеріалів [32].

ДРОН - 4-07 - установка призначена для реалізації рентгеноструктурних досліджень матеріалів. Під такими дослідженнями мають на увазі аналіз кристалічної структури, фазовий аналіз, а також визначення різноманітних порушень структури.

2.3. Методика дослідження морфології поверхні зразків

На основі синтезованих нанорозмірних плівок CdSe (вакуумне випаровування методом КЗО) та CZTS (метод спреї-піролізу) було проведено вивчення їх морфології з використанням растрового електронного мікроскопа PEM-103 (виробництва ВАТ «Selmi», м. Суми). За формулою методики Джефріса встановлювався середній розмір зерен: $D = k_0 \sqrt{S/M^{-2}n_z}$, де k_0 – коефіцієнт форми зерна; S – площа ділянки на знімку; M – збільшення; n_z – загальна кількість зерен локальної ділянки. У певних моментах для більш детальної оцінки усередненого розміру зерен та морфологічних особливостей аналізованих плівок будувалися гістраграми поділу цих самих зерен за їх розміром [30].

2.4. Методика дослідження структурних і субструктурних властивостей конденсатів

Інформація про структурні особливості раніше згаданих конденсатів була отримана з допомогою техніки рентгеноструктурного аналізу. Реєстрація

дифракційних піків з максимальними значеннями інтенсивностей відповідно до їх розміщення на рентгенограмі дає можливість оцінити тип і параметри кристалічної ґратки. Аналіз уширень (форми фізичних профілів) відкриває інформацію про дефекти [33]. Детектування сигналу, тобто реєстрація дифракційної картини здійснювалося дифрактометром ДРОН - 4-07 у випромінюванні К серії, лінії α (K_α) ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) рентгенівського характеристичного випромінювання мідного анода з робочою прискорювальною напругою ($U = 30 \text{ кВ}$) та струмом ($I = 20 \text{ мА}$) рентгенівської трубки. Діапазон кутів 2θ був в межах $20 - 85^\circ$, де 2θ – бреггівський кут. Під час роботи рентгенівський пучок направляється таким чином, щоб здійснити його відбивання від поверхні підкладки, тобто виконати фокусування згідно найбільш поширеної схеми - Бреґга-Брентано. Проведення фазового аналізу ґрунтувалося на співвідношенні міжплощинних відстаней та значень відносних інтенсивностей відомого зразка (еталона) з аналогічними параметрами досліджуваної плівки [34].

Встановлення структурних властивостей нанорозмірних плівок напівпровідників CdSe та CZTS проводилось наступним чином. Параметри решітки a і c визначалися за співвідношеннями відповідно до типу їх фази [31]:

- кубічна фаза:

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

де λ – довжина хвилі;

θ – кут Вульфа-Бреґга;

h, k, l – індекси Міллера;

- гексагональна фаза:

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

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

- тетрагональна фаза:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}, \quad (2.4)$$

$$c = \frac{l}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2}}. \quad (2.5)$$

За допомогою екстраполяційного методу Нельсона-Рілі проводилося уточнення значення сталих ґраток.

Визначення періодів кристалічної решітки селеніду кадмію та чотирикомпонентної сполуки CZTS реалізовувалося з використанням екстраполяційної методики Бредлі-Джея.

Оцінка якості та виду текстури покриттів покладалася на метод Харріса. У такий спосіб дослідження 2-D зразків (плоскої конфігурації) з віссю текстури, направленою за нормаллю до їх поверхні є цілком зручним. Співвідношення полюсної густини приймає вигляд:

$$C_i = \frac{\left(\frac{I_i}{I_{0i}}\right)}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_i}{I_{0i}}\right)}, \quad (2.6)$$

де I_i, I_{0i} – інтегральні інтенсивності i -го дифракційного піку для досліджуваного зразка та еталону;

N – загальна кількість ліній, що були зафіксовані на рентгенограмі.

Наступним етапом була побудова залежності $C_i - (\square kl)_i$ й $C_i - \varphi$. Параметром φ є кут між віссю текстури та перпендикуляром до певних кристалографічних площин, яким відповідають відбивання на дифракційних знімках, індекси Міллера (hkl) . Для кубічної, гексагональної, тетрагональної решіток розрахунок цих кутів здійснювався із застосуванням співвідношень з джерела [35]. Вісі переважаючої текстури привласнюються ті індекси, яким відповідає найбільше значення C_i . Орієнтаційний фактор для досліджуваних зразків може бути прорахований відповідно до виразу:

$$f = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}, \quad (2.7)$$

Субструктурні властивості такі як: середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) та мікро напруження можна оцінити двома шляхами [36]:

- аналіз Вільямса-Холла:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (2.8)$$

де β – фізичне уширення певної лінії рентгенівського випромінювання;

- стандартні формули:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (2.9)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \cdot \tan \theta}, \quad (2.10)$$

де λ – довжина хвилі CuK_α випромінювання;

K – коефіцієнт форми;

θ – кут Вольфа-Брегга.

Окрім наведених способів параметри субструктури були визначені шляхом подання рентгенівської лінії потрійною згорткою [30].

Уширення рентгенівських ліній, викликане інструментальними та фізичними (малі розміри ОКР, дефекти пакування (ДП), мікродеформації тощо) обмеженнями й ефектами було визначено методиками Коші та Гауса.

РОЗДІЛ 3

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Плівки CdSe та CZTS були синтезовані в лабораторії геліоенергетики та оптоелектроніки науково-дослідної частини СумДУ. Протягом 1 хвилини зі швидкістю 35 нм/с проводився процес осадження плівок CdSe.

Вимірювання товщини плівки CdSe здійснювалося теоретично за наведеними раніше даними та експериментально, із застосуванням фотоспектрометра СФ-46, її значення складає близько 2,1 мкм.

Товщина плівки зразка CZTS була визначена за фрактограмою (сколом), її значення складає близько 26,6 мкм.

3.1 Морфологія поверхні одержаних плівок CdSe та CZTS

У залежності від фізико-технологічних умов осадження (температура, швидкість нанесення, тип підкладки тощо) розмір зерна може варіюватися. Прийнято так, що найвпливовішим параметром для CdSe є саме температура.

Огляд та аналіз морфології поверхні плівок халькогенідів, зокрема CdSe, в схожих за тематикою публікаціях [30, 37] показав, що, за низьких температур підкладки зерно є дрібнокристалічним та його розмір знаходиться на нанорозмірному рівні. Для синтезованих нами плівок характерне збільшення розміру зерна при підвищенні температури [38, 39].

Проведені нами дослідження, експериментальні й теоретичні доробки показали, що середній розмір зерен синтезованої плівки CdSe за температури підкладки $T_S = 200^\circ\text{C}$ (473 К) складає $D = 97,46$ нм. Знімок морфології поверхні та розподіл зерна за їх розміром наведений на рис. 3.1.

Автором літературного джерела [30] за аналогічної методики ($T_S = 573$ К) було отримано значення температури, після досягнення і перетину якого розмір зерна починає різко підвищуватися.

Підтвердження тенденції росту параметру D зі збільшенням ступеню нагрятості підкладки наведено на рис. 3.2.

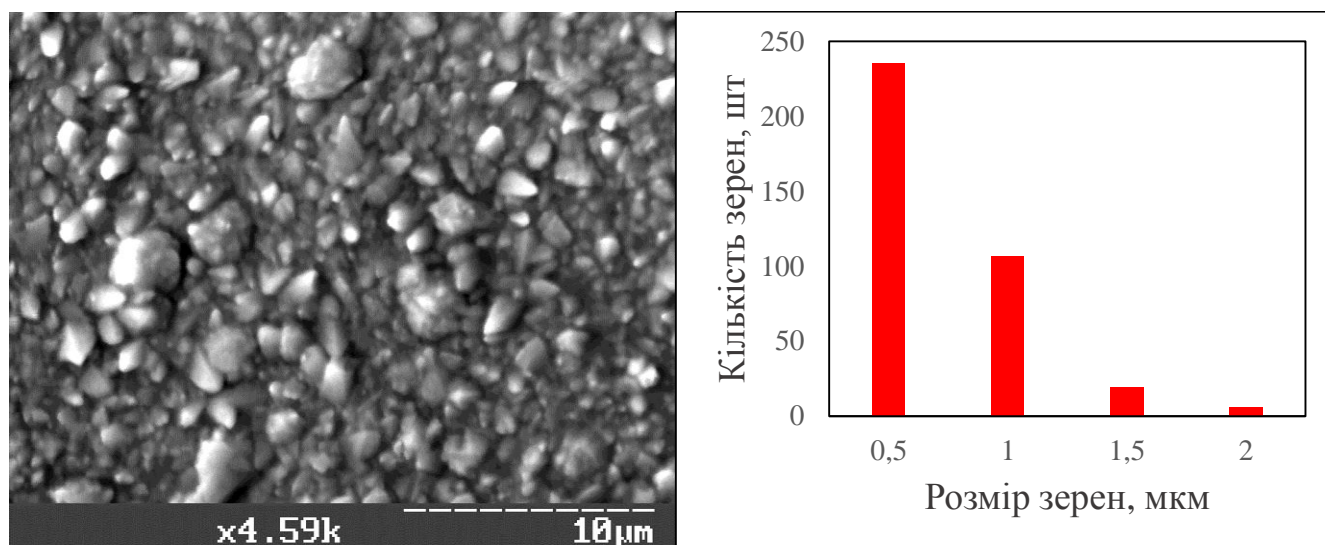


Рис. 3.1. Мікроструктура поверхні плівок CdSe та гістограма розподілу кількості зерен за їх кількістю. Температура підкладки $T_s = 473$ K

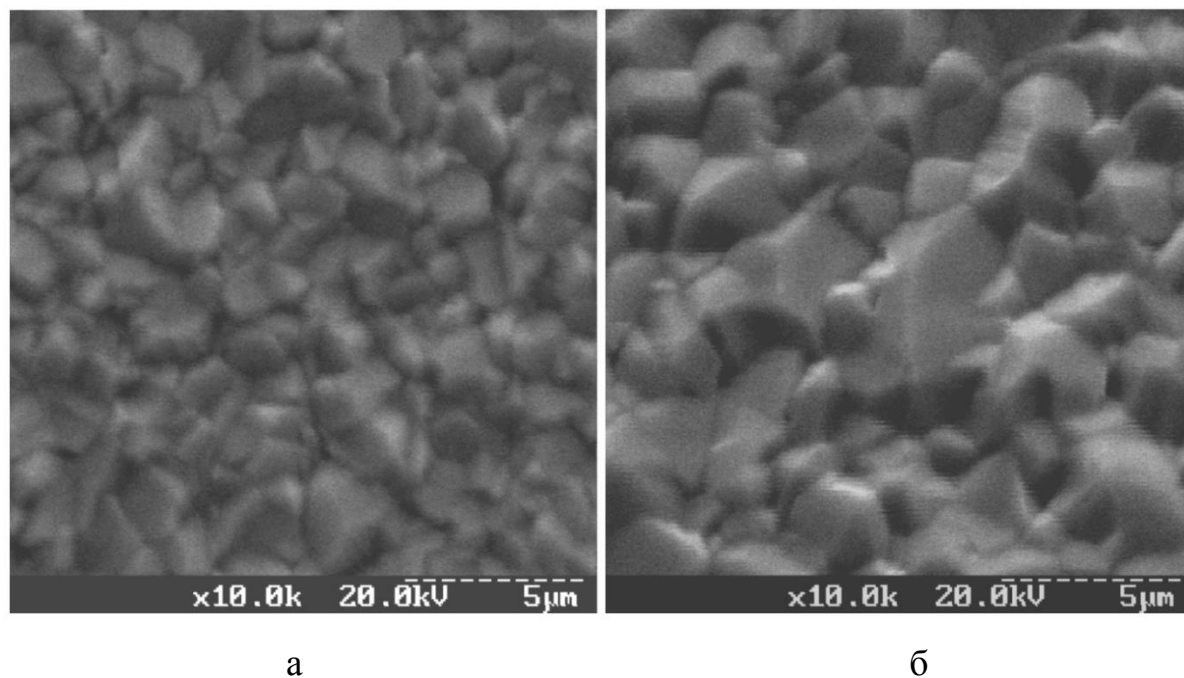


Рис. 3.2. Мікроструктура поверхні плівок CdSe. Температура підкладки: а – $T_s = 773$ K, б – $T_s = 873$ K [37]

За даної методики та різних значень температури було встановлено, що синтез тонких плівок селеніду кадмію відбувався аналогічно до росту інших плівкових халькогенідів.

Морфологічні дослідження виявили, що синтезовані покриття CZTS являють собою масив одномірних наноструктур з товщиною 108 нм (рис. 3.3, а). Слід зазначити, що наявні нанодропи як дещо меншої, так і більшої товщини, проте їх чисельність невисока.

Середній розмір зерна визначений за обраною ділянкою фрактограми було визначено відповідно до методики Джефріса (рис. 3.3, б). Теоретично розраховане значення цього параметру складає 37,55 нм.

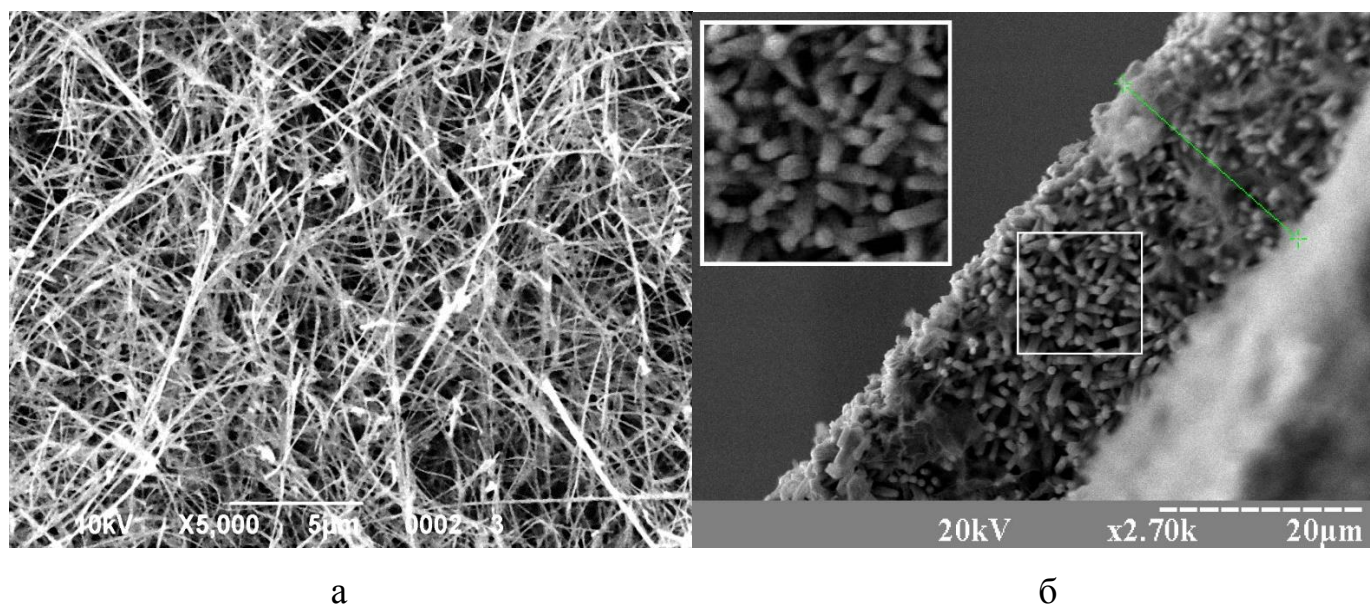


Рис. 3.3. Мікроснімок поверхні (а) та фрактограма (б) плівки CZTS. $T_S = 200^\circ\text{C}$

У випадку конденсату CZTS $T_S = 200^\circ\text{C}$ (473 K) спостерігалася не суцільна плівка, а масив пошарово нанесених одномірних наноструктур, що підтверджується мікрофотографією поверхні та фрактограмою. Даний ефект можна пояснити температурним режимом нанесення та застосуванням хімічного методу конденсації.

3.2 Дослідження структурних і субструктурних властивостей конденсатів

З переконанням автора дисертації [30] сполукам групи A₂B₆ характерна високочутлива залежність між значенням сталої кристалічної решітки та зміною стехіометрії матеріалу, тому ретельна підготовка та особлива уважність під час проведення всього процесу осадження дозволяє отримувати повторювані результати та розширювати знання про фізичну природу плівок CdSe.

Розшифрування дифрактограм, отриманих при різних технологічних режимах осадження наведено в таблиці 3.1. Під зміною режиму вважали зміну температури підкладки в діапазоні від 473 до 873 К

Перегляд літературних джерел та аналіз власних досліджень плівок селенід кадмію, отриманих методом квазізамкнутого об'єму, підтверджує існування кубічної фази. Проте її наявність, й власне ідентифікація можлива лише за низьких температур підкладки (до 473 К). За температур понад 473 К на дифрактограмах реєструється лише піки, що відповідають гексагональній фазі. Пояснюється це тим, що при підвищенні температури піки з найбільшою інтенсивністю відповідні вюрциту та сфалериту на знімку збігаються і розрізнити їх не вдається [40].

Таблиця 3.1

Структурні характеристики плівок CdSe гексагональної фази

h	k	l	$2\theta, ^\circ$	$\cos^2\theta$	$4/3(c/a)^2(h^2 + hk + k^2)$	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$
$T_s = 473 \text{ К}$							
1	0	0	23,837	0,95734	3,56866	0,43066	-
0	0	2	25,301	0,95203	0	-	0,70341
1	0	1	26,927	0,94579	3,56866	0,43222	-
1	1	0	41,846	0,87247	10,70598	0,43137	-
1	0	3	45,661	0,84945	3,56866	-	0,70378
1	1	2	49,545	0,82442	10,70598	0,43089	-
2	0	2	55,763	0,78130	14,27464	0,43038	-
1	0	5	71,72	0,65683	3,56866	-	0,70278
3	0	0	76,629	0,61562	32,11795	0,43037	-

Продовж. табл. 3.1

2	1	3	79,138	0,59422	24,98062	0,43084	-
$T_S = 673 \text{ K}$							
1	0	0	23,834	0,95736	3,56866	0,43072	-
0	0	2	25,294	0,95206	0	-	0,70361
1	0	1	26,988	0,94555	3,56866	0,43127	-
1	1	0	41,899	0,87216	10,70598	0,43085	-
1	0	3	45,683	0,84931	3,56866	-	0,70346
1	1	2	49,554	0,82436	10,70598	0,43081	-
1	0	5	71,749	0,65659	3,56866	-	0,70254
3	0	0	76,746	0,61463	32,11795	0,42982	-
2	1	3	79,141	0,59419	24,98062	0,43083	-
$T_S = 873 \text{ K}$							
1	0	0	23,812	0,95743	3,56866	0,43111	-
0	0	2	25,315	0,95198	0	-	0,70303
1	0	1	26,997	0,94551	3,56866	0,43112	-
1	1	0	41,846	0,87247	10,70598	0,43137	-
1	0	3	45,675	0,84936	3,56866	-	0,70358
1	1	2	49,55	0,82439	10,70598	0,43085	-
2	0	2	55,68	0,78190	14,27464	0,43097	-
2	1	1	67,598	0,69055	24,98062	0,43140	-
1	0	5	71,72	0,65683	3,56866	-	0,70278
2	1	3	79,172	0,59393	24,98062	0,43069	-

У ході роботи було визначено найбільш прийнятні відбиття від кристалографічних площин для визначення сталих кристалічної ґратки c та a плівок CdSe. Параметру c відповідають відбиття з індексами Міллера (002), (103), (105); для a – (100), (101), (110), (112), (201), (202), (211), (300), (213). За методикою Нельсона-Рілі отримали екстраполяційні графіки (рис. 3.4.) і визначили параметри решіток c та a . При цьому апроксимація точок проводилася в застосунку OriginPro із

використанням методу найменших квадратів. Перетин прямої з віссю ординат буде визначати значення параметру a та c .

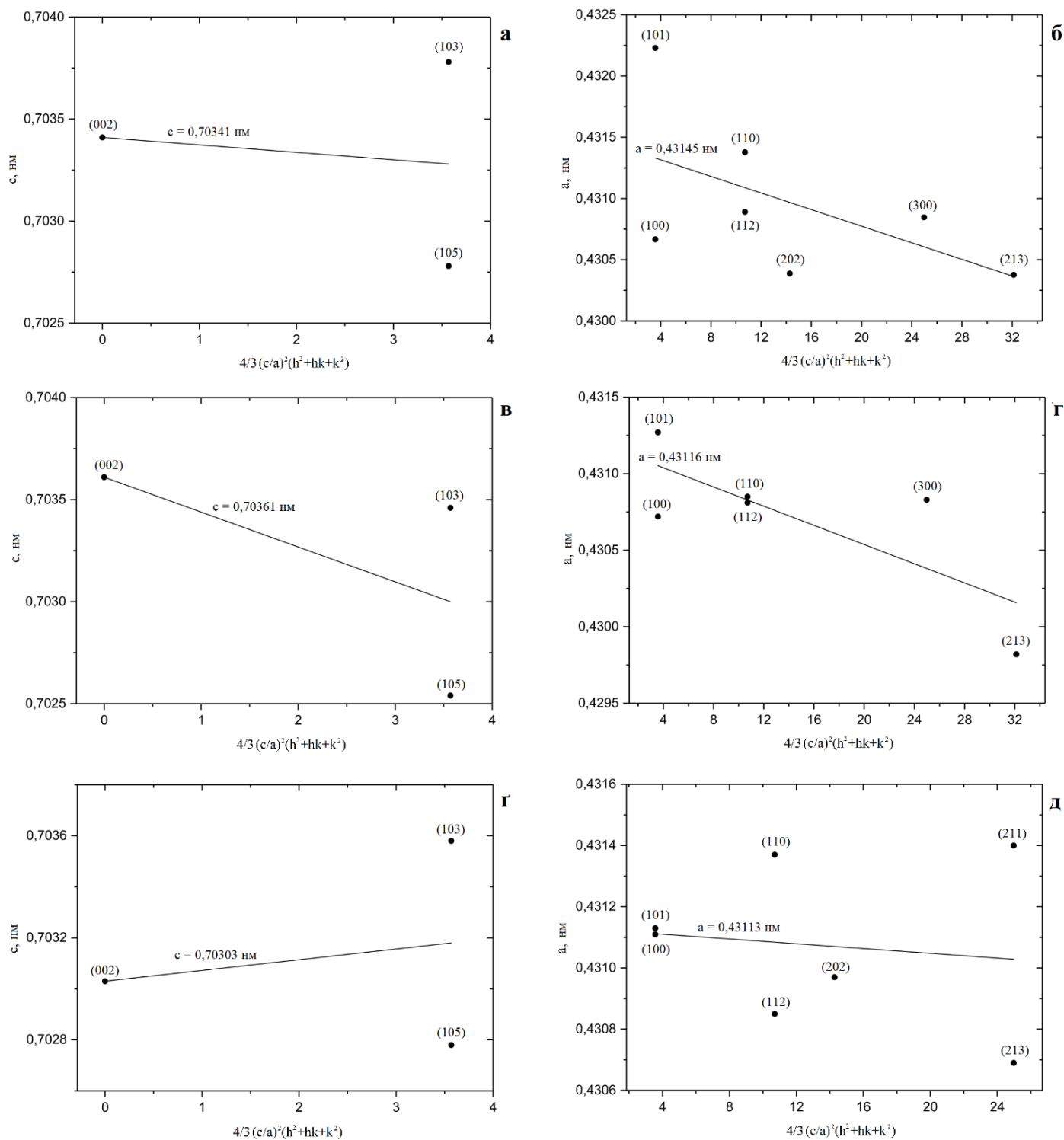


Рис. 3.4. Визначення сталих ґратки для плівок CdSe, осаджених за T_S 473 К (а, б), 673 К (в, г) та 873 К (г, д). За методикою Нельсона-Рілі

Аналіз кристалографічних площин на графіках (рис. 3.4. г, д) та дифрактограм з джерела [30] за однакової температури постановив абсолютну відповідність, за виключенням кристалографічних площин з індексами Міллера (110) та (300). Ця кореляція додатково підтверджує правильність експериментальних розрахунків.

Поглянувши на діаграму, можемо побачити, що за температури підкладки 673 К відбувається зміна механізму росту плівки. За нижчих температур ($T_S < 673$ К) осадження відбувається пошарово, рівномірно по всій поверхні підкладки, після перетину цього температурного бар'єра механізм росту плівок суттєво змінюється, відбувається нарощення стовпців на підкладці. Також ця особливість пояснює збільшення розміру зерна з підвищенням T_S .

На основі отриманих даних побудували залежності $c - T_S$ та $a - T_S$ (рис. 3.5.).

Навіть без ретельного вивчення діаграм можна сказати про значну взаємодію між параметром a , c та T_S , до того ж залежність має складний характер.

Встановлено, що значення сталих кристалічної ґратки синтезованих плівок CdSe ($a = 0,43113 \div 0,43145$; $c = 0,70303 \div 0,70361$) дещо відрізняється від довідникових даних, проте ця різниця нівелюється можливими змінами у стехіометрії, а також впливом дефектів, про які далі буде сказано.

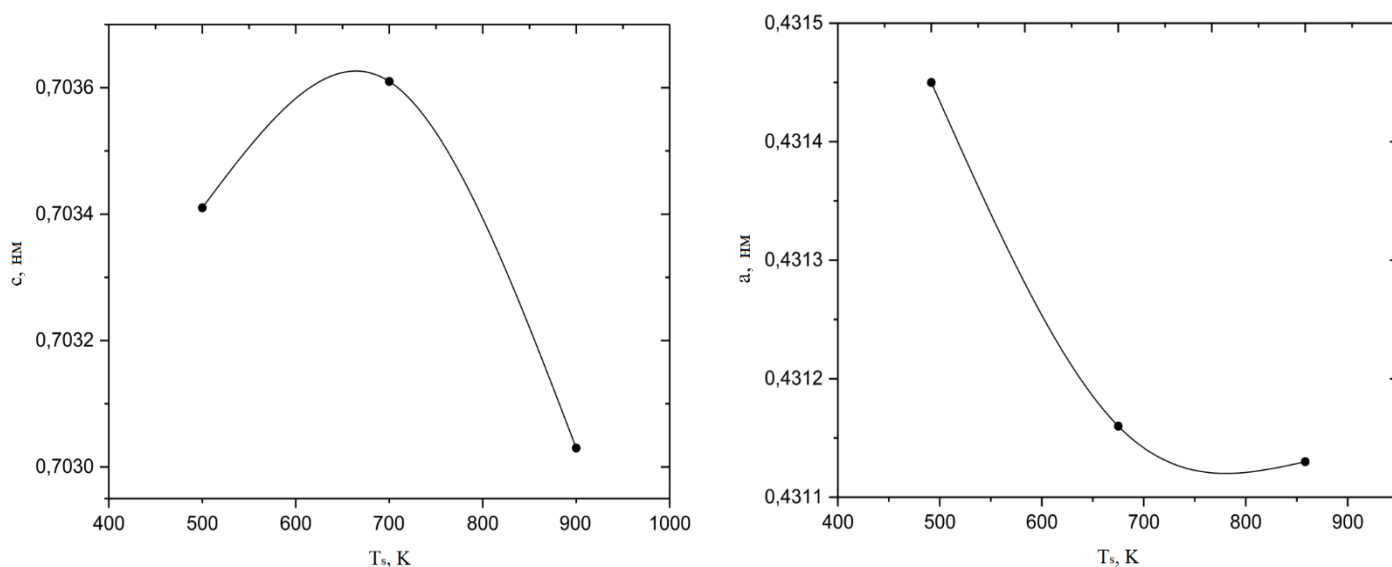


Рис. 3.5. Залежність значення сталих кристалічної ґратки c та a зі зміною температури підкладки T_S плівкового CdSe

Результати субструктурних досліджень наведені в табл. 3.3. Методом потрійної розгортки було визначено розміри ОКР та рівень мікродеформацій. За напівшириною лінії (002), (101) побудовано залежності $L - T_S$ та $\varepsilon - T_S$ (рис. 3.6.).

Таблиця 3.2

Субструктурні характеристики плівок CdSe

h	k	l	$2\theta, ^\circ$	β	Beta rad	$\cos\theta_1/\cos\theta_2$	$tg\theta_2/tg\theta_1$	$L, \text{нм}$	$\varepsilon, 10^{-3}$
$T_S = 473 \text{ K}$									
0	0	2	25,301	0,1995	0,00348	1,20392	3,22036	48,4426	0,94855
1	0	5	71,72	0,31	0,00541				
$T_S = 673 \text{ K}$									
1	0	1	26,988	0,266	0,00464	1,14470	2,58842	57,9084	3,08961
2	0	3	63,692	0,54	0,00942				
$T_S = 873 \text{ K}$									
0	0	2	25,315	0,1472	0,00257	1,20389	3,21852	62,2483	0,20409
1	0	5	71,72	0,19	0,00332				

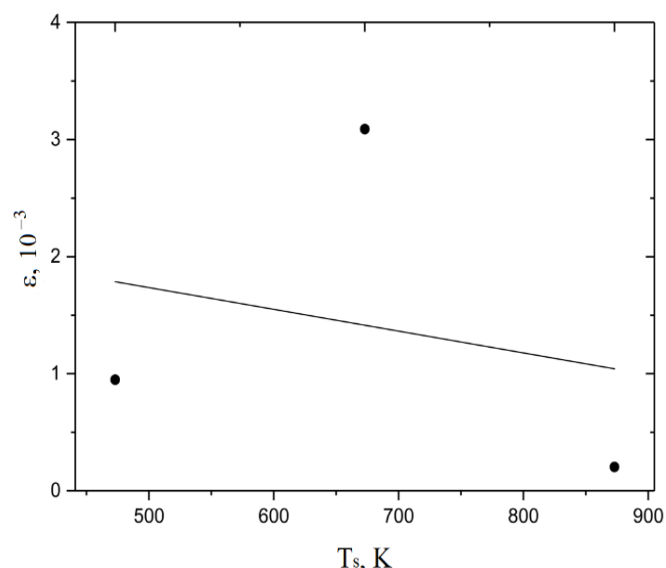
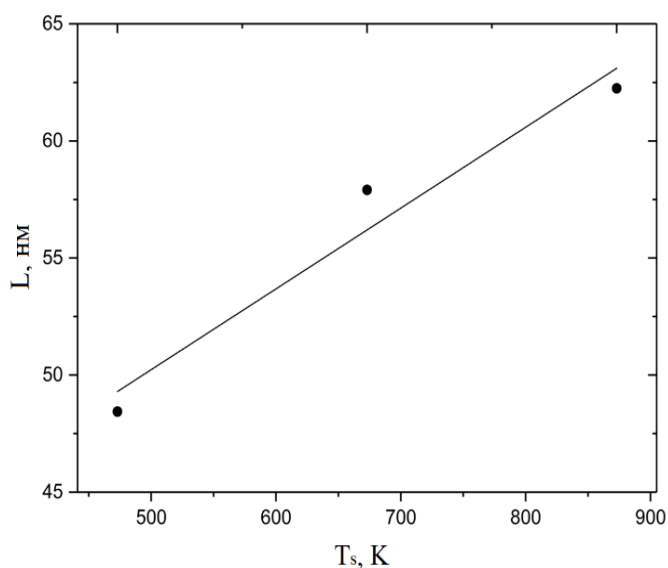


Рис. 3.6. Залежність розміру ОКР (L) та рівня мікродеформацій (ε) синтезованих плівок CdSe. Розрахунок за методом потрійної згортки

На основі залежностей можна зробити висновок, що реакція на підвищення T_S в них абсолютно різна, при цьому розмір ОКР збільшується, а кількість мікродеформацій зменшується.

Одержані нами результати певною мірою відрізняються порівняно з роботами [41-44], де плівки отримувалися методами гарячої стінки та термічного випаровування. Для прикладу авторами [42] за температурного режиму підкладки від 473 до 673 К вдалося оцінити значення ОКР в розмірі від 26 нм до 42. Також в іншій роботі була виявлена тенденція збільшення L при збільшенні товщини плівки [41].

Рівень мікродеформацій для синтезованих нами плівок також не є абсолютно ідентичним. Авторами роботи [43] було встановлено ε на рівні $(2,63 - 6,52) \cdot 10^{-3}$, температура підкладки при цьому варіювалася між 473 та 623 К.

Однак зменшення ε при збільшенні T_S є характерним плівок CdSe й у інших подібних роботах.

Також слід зазначити, що для більшої точності та об'єктивності досліджень вимірювання слід проводити не в одному напрямку. Для рівня мікродеформацій був помічений такий зв'язок [30].

ВИСНОВОК

1. Перелік доступних технологій та обладнання для отримання напівпровідникових нанорозмірних плівок є достатньо обширним. Їх поділяють на дві групи: фізичні та хімічні. При синтезі одного й того самого покриття різними техніками вихідна плівка може мати суттєво відмінні властивості. Це означає, що вибір способу отримання є дуже важливим та складним питанням. Кожна технологія характеризується певними властивостями, особливостями, перевагами, недоліками, тому обрати якусь одну ідеальну складно.

2. Нові вимоги сучасної промисловості потребують нових досліджень та подальшого розвитку. Тонкі шари CZTS та CdSe завдяки своїм, близьким до ідеальних, фізичним, зокрема оптичним, характеристикам починають активно застосовуватися у області тонкоплівкової сонячної, оптоелектронної, медичної, акустичної техніки. Проведення числового аналізу, з визначенням морфологічних, структурних та субструктурних властивостей синтезованої плівки дозволяє встановлювати їх поведінку, особливості, розглядати можливість застосування у приладах, покращувати знання тощо.

3. Встановлено вплив такої фізико-технологічної умови нанесення плівок, як температура підкладки на морфологію поверхні, рельєф, структурні та субструктурні особливості конденсатів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография / Дунюшкина Л.А.- Екатеринбург: УРО РАН, 2015.- 126 с.
2. Солован М.М. Тонкоплівкова електроніка: навчальний посібник / Солован М.М., Мостовий А.І.- Чернівці: Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, 2021.- 128 с.
3. Поплавко Ю. М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка: навчальний посібник / Поплавко Ю. М., Борисов О. В., Якименко Ю. І.- Київ: НТУУ «КПІ», 2012.- 300 с.
4. Importance of nanostructured surfaces/ Lunguo Xia.// Bioceramics: From Macro to Nanoscale.- 2021.- P. 5-24.
5. Фреїк Д.М. Напівпровідникові тонкі плівки - сучасний стан (огляд) / Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Никируй Л.І. // Фізика і хімія твердого тіла.- 2006.- Т. 7, № 3.- С. 405-417.
6. Якименко Ю. І. Основи наноелектроніки: у 2 кн. Кн.2 «Матеріали і наноелектронні технології: підручник / Якименко Ю.І., Заячук Д.М., Співак В. М., та інш.- Київ: НТУУ «КПІ», 2016.- 400 с.
7. Синтез напівпровідникових тонких плівок цинк сульфіді і цинк селеніду. Огляд / Созанський М. А., Шаповал П. Й., Ятчишин Й. Й., та інш.// Chemistry, Technology and Application of Substances.- Lviv: Lviv Politechnic Publishing House, 2018.- Том I.- № 2.- С. 1-9.
8. Henini M. Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production 2nd Edition / Henini M.- Netherlands: Elsevier Science, 2018.- P. 788.
9. Давиденко К. Ю. Структурні, магнітні та магнітно-резонансні властивості тонких плівок Ni(Co)MnSn різної товщини, нанесених на монокристалічну підкладку MgO: дис. магістра: «Фізика та астрономія»/ Давиденко Катерина Олександрівна.- Київ, 2020.- 77 с.

10. Оксанич А. П. Методичні вказівки щодо виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «наукові основи технології тонких плівок і покриттів» для аспірантів зі спеціальності 171 - «електроніка» (третій освітньо-науковий рівень) (частина 1) / Оксанич А. П., Холод, О. Г., Горлова Т. В., Шевченко І. В.- Кременчук: Кременчуцький національний університет ім. Михайла Остроградського, 2020.- 39 с.
11. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges / Baig N., Kamalakam I., Falath W.// *Materials Advances*.- 2021.- V.2.- P. 1821-1871.
12. Фільов Р. Є. Технологія синтезу тонких плівок оксиду молібдену для кремнієвих гетероструктурних сонячних елементів: дис. магістра: «Мікро- та наносистемна техніка»/ Фільов Роман Євгенійович.- Київ, 2019.- 130 с.
13. Разработка системы распыления раствора для синтеза тонкопленочных структур методом спрей-пиролиза / Зинченко Т. О., Печерская Е. А., Кондрашин В. И., и другие // *Известие высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки*.- 2021.- P. 126-135.
14. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis / Perednis D., Gauckler L. J.// *Journal of Electroceramics*.- 2005.- V.14.-P. 103-111.
15. Закономірності формування нанопористих ZnO, C, C/ZnO і ZnO/NiO для потенційного застосування у якості електродів літій-іонних акумуляторів [Текст]: Отримання пористих шарів C, ZnO, C/ZnO і ZnO/NiO та вивчення закономірностей їх структуроутворення: звіт про НДР (проміжний) / кер. Корнющенко Г.С.- Суми: СумДУ, 2020.- 86 с.
16. Шамардін А. В. Оптимізація властивостей плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{S}_4$, отриманих спрей-піролізом, для сонячних елементів третього покоління: дис. ... канд. фіз.- мат. наук: 01.04.01.- Суми, 2020.- 180 с.
17. Review - On Atomic Layer Deposition: Current Progress and Future Challenges / Mallick B. Ch., Hsieh Chien-Te, Yin Ken-Ming et al. // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*.- 2019.- V.8.- P. 55-78.

18. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications / Oviroh P. O., Akbarzadeh R., Pan D. et al. // Science and Technology of Advanced Materials.- 2019.- V.20.- P. 465-496.
19. Atomic Layer Deposition / Knoops H. C. M., Potts S. E., Bol A. A., et al. // Handbook of Crystal Growth (Second Edition).- 2015.- V.27.- P. 1101-1134.
20. Review of atomic layer deposition process, application and modeling tools / Kunene Th. J., Tartibu L. K., Ukoba K. et al // Materialstoday: proceedings.- 2022.- V.62.- P. 95-109.
21. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling / Cremers V., Puurunen R. L., Dendooven J. // Applied Physics Reviews.- 2019.- V.6.- P. 1-42.
22. A review on advancements, challenges, and prospective of copper and non-copper based thin-film solar cells using facile spray pyrolysis technique / Karthikeyan V., Vijayachamundeeswari S.P., Kalainathan S. et al. // Solar Energy.- 2022.- V.234.- P. 81-102.
23. Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline Zn_{0.95}Co_{0.05}O thin film obtained via spray pyrolysis technique / Onofre Y. J., Catto A. C., Bernardini S., et al. // Applied Surface Science.- 2019.- V.478.- P. 347-354.
24. Highly Stable, Nanocrystalline, ZnO Thin-Film Transistor by Spray Pyrolysis Using High-K Dielectric / Saha J. K., Billah M. M., Bukke R. N., et al // IEEE Transactions on Electron Devices.- 2020.- V.67 (3).- P. 1021-1026.
25. Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок Cu₂ZnSn(Ge)SSe₄, отриманих безвакуумними методами, для сонячних перетворювачів третього покоління [Текст]: звіт про НДР (проміжний) / Кер. Іващенко М.М. - Суми: СумДУ, 2017.- 20 с.
26. Оптичні властивості тонких плівок CdSe, відпалених в атмосфері CdCl / Ільчук Г., Кашуба А., Петрусь Р., та інші.// Журнал фізичних досліджень.- 2020.- Т. 24, №3 (3705).- С.1-9.

27. Донцова Т. А. Структурна неорганічна хімія: підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / Донцова Т. А., Нагірняк С. В., Янушевська О. І.- Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018.- 225 с.
28. Development of CZTS-based thin film solar cells / Katagiri H., Jimbo K., Maw W. Sh., et al // *Thin Solid Films*.- 2009.- V.517 (7).- P. 2455-2460.
29. Englund S. Alternative back contacts for CZTS thin film solar cells: diss. for the degree of Doctor of Philosophy: 20.03.2020 / Englund Sven.- Uppsala, 2020.- P.108
30. Іващенко М.М. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe та ZnSe і гетеропереходів на їх основі: дисертація ... канд. фіз.-мат. наук, спец.: 01.04.01 - фізика приладів, елементів і систем / Іващенко, М.М; наук. кер.: Опанасюк А.С.- Суми: СумДУ, 2014.- 163 с.
31. Доброжан О.А. Структурні, оптичні і термоелектричні властивості плівок та наночастинок ZnO, CZTS, CZTSe для фото- і термоперетворювачів: дисертація ... канд. фіз.-мат. наук, спец.: 01.04.01 - фізика приладів, елементів і систем / Доброжан О.А.; наук. кер.: Опанасюк А.С., Хеонсік Ч.- Суми: СумДУ, 2018.- 178 с.
32. Scanning electron microscopy (SEM): a review/ Sayid S. A., Dadan-Garba A., Eneche D. E., et al // *Microscopy Research*.- 2018.- V.8 (1).- P. 77-85.
33. Григор'єв О. М. Підвищення точності кількісних оцінок графічного методу Холла-Вільямсона за рахунок цифрової обробки XRD-дифрактограм / Григор'єв О. М., Картузов В. В., Роженко Н. М. // *Электронная микроскопия и прочность материалов. Серия: Физическое материаловедение, структура и свойства материалов*.- 2017.- Вып. 23.- С. 16-35.
34. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Получение и измерение рентгенограмм: Справочное руководство /Миркин Л.И.- Москва: наука, 1976.- 326 с.
35. Warren В.Е. X-ray diffraction /Warren В.Е.- New York: Dover, 1990.- 253 p.
36. Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})\text{SSE}_4$, отриманих безвакуумними методами, для сонячних перетворювачів третього покоління [Текст]: Створення прототипів сонячних елементів на основі тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Ge})(\text{S},\text{Se})_4$ з різними віконними шарами: звіт про НДР (остаточний) / кер. Іващенко М. М.- Суми: СумДУ, 2020.- 99 с.

37. Іващенко М.М. Структурні та субструктурні характеристики тонких плівок селеніду кадмію / Іващенко М.М., Опанасюк А.С., Данильченко С.М., та інш. // Фізика і хімія твердого тіла.- 2010.- Т. 11, № 2.- С. 349-355.

38. Петрусь Р.Ю. Структурно-морфологічні та оптоелектронні властивості тонких плівок халькогенідів кадмію: дисертація ... докт. фіз.-мат. наук, спец.: 01.04.18 - фізика і хімія поверхні / Петрусь Р.Ю.; наук. кер.: Ільчук Г.А.- Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2021.- 349 с.

39. Morphological, structural, compositional properties and IR-spectroscopy of CdSe films deposited by close-spaced vacuum sublimation / Ivashchenko M.M., Opanasyuk A.S., Perekrestov V.I., et al // Vacuum.- 2015.- V.119.- P. 81-87.

40. Шаповал П.Й. Тонкопліткові напівпровідникові матеріали та структури на основі сульфідів і селенідів металів підгрупи цинку: дисертація ... докт. хім. наук, спец.: 02.00.01 – неорганічна хімія / Шаповал П.Й.; наук. кер.: Гладішевський Р.Є.- Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2018.- 458 с.

41. Pathel K.D. Chemical and structural characterization of CdSe thin films / Pathel K.D., Shan R.K., Makhija D.L., et al. // J. Ovonic Res.- 2008.- V. 4, № 61.- P. 129-139.

42. Kokate A.V. Structural, compositional and optical properties of electrochemically deposited stoichiometric CdSe thin films from non-aqueous path / Kokate A.V., Suryavanshi U.B., Bhosade C.H. // Sol. Energy.- 2006.- V. 80.- P. 156-160.

43. Kissinger S.N.J. Substrate-temperature-dependent structural and optical properties of ZnSe thin films fabricated by using an electron beam evaporation technique / Kissinger S.N.J., Velmurugan N., Perumal K.// J. Kor. Phys. Soc.- 2009.- V. 55, № 4.- P. 1577-1581.

44. Kotb H. M. Annealing temperature dependence of the optical and structural properties of selenium-rich CdSe thin films / Kotb H. M., Dabban M.A., Abdel-Latif A.Y., et al // J. Alloy Compd.- 2012.- V. 512.- P. 115-120.