

МІНІСТРЕСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

«До захисту допущено»

Завідувачка кафедри

_____ Лариса ОДНОДВОРЕЦЬ
_____ 2024 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»

за спеціальністю 171 «Електроніка» освітньо-професійної програми
«Електронні інформаційні системи»
на тему «ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ
НАПІВПРОВІДНИКІВ МЕТОД ІЧ СПЕКТРОСКОПІЇ»

здобувача групи ЕП-01 Мальованого Микити Олеговича
(шифр групи) (прізвище, ім'я, по батькові)

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

_____ Микита МАЛЬОВАНІЙ
(підпис) (Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник ст. викладач кафедри ЕЗПФ,
к-т. фіз.-мат. наук,

_____ Олександр ПИЛИПЕНКО

Суми 2024

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-професійна програма
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Зав.кафедри ЕЗПФ
Л.В.Ододворець
«01» травня 2024 року

**ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ БАКАЛАВРА
Мальованого Микити Олеговича**

Тема роботи **«ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ
НАПІВПРОВІДНИКІВ МЕТОДОМ ІЧ СПЕКТРОСКОПІЇ»**

затверджена наказом СумДУ від «24» квітня 2024 р., № 0417-VI

2. Термін здавання здобувачем закінченої роботи: 24 травня 2024 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета):

Мета кваліфікаційної роботи полягає в систематизації та аналізі методів інфрачервоної спектроскопії для розкриття їхнього потенціалу в дослідженні енергетичних рівнів напівпровідників та в ідентифікації речовин. Вивчення різноманітних приладів та критеріїв відбору в цій області сприятиме покращенню розуміння їхньої ефективності та використання у наукових дослідженнях та виробничих процесах

4. Зміст текстової частини роботи (перелік питань, які необхідно розробити):

1. Загальна інформація, фізичні принципи інфрачервоної спектроскопії.
2. Основи теорії та етапи виникнення даного методу досліджень.
3. Аналіз існуючих приладів інфрачервоної спектроскопії.
4. Аналіз досліджень інфрачервоних спектрів оксидів металів.
5. Висновки.
6. Список використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу для презентації:

Слайд № 1-2: Актуальність і мета роботи

Слайд № 3-4: Етапи виникнення та розвиток методу.

Слайд № 5-7: Основи теорії інфрачервоної спектроскопії.

Слайд № 8-11: Опис приладів інфрачервоної спектроскопії.

Слайд № 12-15: Аналіз досліджень інфрачервоних спектрів оксидів металів.

Слайд № 16 Висновки

Слайд № 17 Подяка

6. Дата видачі індивідуального завдання: 01.05.2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка про стан виконання роботи
1.	Аналіз літературних даних	до 07.05.2024 р.	<i>вик.</i>
2.	Проведення експерименту, моделювання, розрахунків, обробка результатів	до 22.05.2023 р.	<i>вик.</i>
3.	Підготовка тексту кваліфікаційної роботи	до 26.05.2023 р.	<i>вик.</i>
4.	Попередній захист роботи	31.05.2024 р., 10-00, онлайн	<i>вик.</i>
5.	Захист роботи в екзаменаційній комісії	04.06.2024 р., 10-00, онлайн	

Здобувач вищої освіти

Керівник

Микита МАЛЬОВАНІЙ

Олександр ПИЛИПЕНКО

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота за темою «Дослідження енергетичних рівнів напівпровідникових матеріалів методом ІЧ спектроскопії» викладена на: 38 сторінках, містить 3 розділи, 12 рисунків, одну таблицю та 27 літературних джерел.

Сьогодні напівпровідники займають ключове місце у розвитку сучасних технологій, зокрема в електроніці, фотоніці та сонячній енергетиці. Вивчення енергетичних рівнів напівпровідників дозволяє краще розуміти їх електронні властивості, що є критично важливим для створення ефективних електронних та оптичних приладів. Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія є одним із найпотужніших методів дослідження структури та властивостей напівпровідників, оскільки дозволяє визначати енергетичні рівні, виявляти домішки та дефекти в матеріалі.

Об'єкт дослідження – Інфрачервона спектроскопія

Предмет дослідження – Інфрачервоні спектри оксидів металів.

Мета роботи: Дослідження енергетичних рівнів напівпровідників методом інфрачервоної спектроскопії для визначення їх електронних властивостей та аналіз отриманих спектрів.

Результати роботи рекомендується використовувати при розробці нових напівпровідникових матеріалів: Виявлення та розуміння енергетичних рівнів, домішок та дефектів допоможе створювати матеріали з покращеними електронними властивостями.

Ключові слова: Інфрачервона спектроскопія, спектрометри, структурно-груповий аналіз, хімічні зв'язки.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ	7
1.1 Етапи виникнення методу.....	7
1.2 Основи теорії інфрачервоної спектроскопії	9
1.3 Критерії відбору інфрачервоної спектроскопії	13
РОЗДІЛ 2. ПРИЛАДИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ	15
2.1. Диспергуючі спектрометри	15
2.2. Монохроматори	17
2.3. Недиспергуючі прилади.....	20
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ІНФРАЧЕРВОНИХ СПЕКТРІВ	23
3.1 Структурно-груповий аналіз інфрачервоних спектрів.....	23
3.2. Порядок виконання структурного аналізу ІЧ спектрів	24
3.3 Аналіз ІЧ Фур'є спектрів оксидів металів: NiO, CuO, ZnO.....	25
ВИСНОВКИ	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	31

ВСТУП

Започаткуванням нових технологій та розвитком сучасної електроніки зростає значення досліджень у сфері напівпровідникової фізики. Одним із ключових аспектів цього дослідження є вивчення енергетичних рівнів напівпровідників, що відіграють важливу роль у їхній електронній структурі та функціональності.

ІЧ-спектроскопія є одним із найбільш потужних аналітичних методів, яка часто використовується у фундаментальних і прикладних дослідженнях, а також для контролю виробничих процесів. Метод використовується для вивчення речовин найрізноманітнішої природи. Цим методом можна досліджувати газоподібні, рідкі і тверді речовини.

Найчастіше використовують ІЧ-спектроскопія в органічній хімії та хімії високомолекулярних сполук для встановлення структури молекул чи наявності функціональних груп, а також для ідентифікації речовин. Завдяки простоті методу і можливості його автоматизації інфрачервона спектроскопія широко застосовується в наукових лабораторіях та є надійним засобом контролю хімічних виробництв.

Зараз найактивніше використовують ІЧ фур'є-спектроскопію, яка є наслідком оригінального синтезу нових досягнень в оптиці, механіці, електроніці, в лазерній та обчислювальній техніці. Метод ІЧ фур'єспектроскопії поглинання та відбивання дає можливість одержати найбільш повну інформацію про будову і склад аналізованої речовини.

РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

1.1 Етапи виникнення методу

У 1800 році астроном Вільям Гершель відкрив інфрачервоне випромінювання. Він за допомогою призми спостерігав підвищення температури в області, що розташована за червоною межею видимого світла. У період з 1882 по 1900 роки Вільям Ебней і Едвард Фестінг здійснили запис інфрачервоних спектрів 52 сполук у діапазоні до 1,2 мкм та порівняли отримані смуги поглинання з функціональними групами молекул.

У 1903 році американський фізик Вільям Кобленц, використовуючи призму з натрій хлориду, успішно отримав повні та точні ІЧ-спектри для багатьох хімічних сполук.

У перших експериментах з реєстрації ІЧ-спектрів відсутність необхідного обладнання ускладнювала процес, оскільки дослідникам доводилося самостійно виготовляти прилади. Це включало в себе виготовлення і шліфування призм, покриття дзеркал сріблом та калібрування за показниками заломлення кам'яної солі. Виготовлені власноруч прилади були дуже чутливими до вібрацій, тому дослідження проводили вночі, щоб уникнути додаткових впливів. Час реєстрації спектру одного зразка в середньому займав від 3 до 4 годин. Перші дослідження показали, що ІЧ-спектри різних органічних та неорганічних сполук мають унікальні особливості.

Метод ІЧ-спектроскопії став популярним серед науковців, але одночасно залишався об'єктом недостатнього вивчення щодо природи поглинання ІЧ випромінювання. У першій чверті ХХ століття була розроблена теорія, що пояснювала поглинання інфрачервоного випромінювання через коливання молекул досліджуваної речовини. Було встановлено, що характер цього поглинання пов'язаний зі зміною дипольного моменту, правилами відбору, симетрією молекул і т.д.

У 1940 році інженери компаній Dow Chemical і American Cyanamid розробили промислові однопроменеві прилади для аналізу органічних сполук

(вуглеводнів). Комерційні спектрометри, спільно випущені Cyanamid та Perkin-Elmer, з'явилися на ринку у 1946 році. Це призвело до доступності приладів на ринку та розробки таблиць кореляції між смугами поглинання та структурою поглинальних функціональних груп.

Після Другої світової війни інфрачервона спектроскопія зазнала подальшого розвитку. Сигнал спектрометрів було підсилено, що в свою чергу дозволило зменшити час проведення експерименту у 2–4 рази. Техніка виготовлення термоелектричних приймачів з малим часом відгуку була вдосконалена, що дозволило уникнути зсуву показів у часі. Це призвело до розробки двопроменевих приладів, у яких шкала калібрувалася у відсотках пропускання відносно шкали довжин хвиль або хвильових чисел.

Подальші дослідження з метою створення більш точних та сучасних спектрометрів були пов'язані з отриманням якісних кристалів галогенідів лужних металів, необхідних для створення оптичних елементів приладів. Наприклад, синтетично вироблений калій бромід, на відміну від натрію хлориду (кам'яної солі), що використовувався раніше, дозволив реєструвати ІЧ-спектри до 400 см^{-1} , у той час як попередня межа становила 650 см^{-1} .

Завдяки появі ІЧ-інтерферометрів, розробці швидких методів перетворення інтерферограм у спектри за допомогою перетворення Фур'є та скороченню часу сканування, було можливо створити нові спектрометри. Ці нові прилади дозволяли одночасно отримувати інформацію про поглинання на всьому спектральному діапазоні. Крім того, нові типи приладів відзначалися високою продуктивністю:

- Дисперсійні прилади обмежували кількість світла, що проходило через них, через вхід та вихід, а продуктивність інтерферометра залежала від ширини пучка світла від джерела.
- ІЧ-інтерферометри робили можливим отримання спектрів в дальній ІЧ-області, а також спостереження ґраткових коливань кристалів, що дозволяло більш точно інтерпретувати спектри органічних сполук.

- Вони також забезпечували цифрову обробку спектрів, включаючи видалення смуг поглинання розчинників і визначення ступеня чистоти та характеру домішок.

У 80-х роках ХХ століття були розроблені поєднані методи спектроскопії, які об'єднували газову хроматографію та ІЧ-спектроскопію. Мініатюризація спектрометрів призвела до створення компактних моделей, а також була впроваджена можливість ступінчастого сканування та інші технічні покращення.

1.2 Основи теорії інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервоне випромінювання є електромагнітним випромінюванням, яке охоплює частину спектру між червоним кінцем видимого світла (з довжиною хвилі приблизно 0,74 мікромметра) і короткохвильовим радіовипромінюванням (з довжиною хвилі приблизно 1-2 міліметри). Під час проходження через матеріал інфрачервоне випромінювання поглинається на частотах, що відповідають коливальним і оберतालним частотам молекул або частотам коливань кристалічної решітки. Це призводить до зниження інтенсивності інфрачервоного випромінювання на цих частотах і формування смуг поглинання [1].

Це поглинання відбувається селективно на тих частотах, які збігаються зі специфічними коливальними частотами атомів у молекулах речовини, обертанням молекул в цілому, або коливаннями кристалічної ґратки у випадку кристалічного матеріалу. Інфрачервоні спектри поглинання виникають внаслідок переходів між коливальними рівнями молекул, які перебувають у основному електронному стані. Коливальні спектри виявляються в інфрачервоному діапазоні електромагнітного випромінювання, який поділяється на три частини: близький (від 0,750 до 2,5 мікромметрів або від 13000 до 4000 cm^{-1}), середній (від 2,5 до 50 мікромметрів або від 4000 до 200 cm^{-1}) і дальній (від 50 до 1000 мікромметрів або від 200 до 10 cm^{-1}). У середньому ІЧ-діапазоні розташовані довжини хвиль більшості типових коливань (групові частоти та "відбитки пальців"). В близькому ІЧ-

діапазоні знаходяться обертання типових коливань, які використовуються для звичайного аналізу харчових продуктів та технологічних сумішей.

У віддаленому ІЧ-діапазоні розташовані частоти, які відповідають коливанням кристалічної решітки та нормальним коливанням слабких зв'язків і зв'язків з важкими атомами. В цій області ІЧ-випромінювання в основному виявляються коливання зв'язків метал-карбон. Чисто коливальні спектри реально проявляються у діапазоні від 10000 до 100 см^{-1} . Молекула може поглинати квант ІЧ-випромінювання лише у випадку, якщо це призводить до зміни її дипольного моменту. Молекули з ковалентним зв'язком, такі як H_2 , N_2 , галогени, або молекула CO_2 з симетричними валентними коливаннями атомів, не здатні поглинати ІЧ-спектри [2]. Зазвичай ІЧ-спектри представлені у координатах $T(\%) - \nu, \text{см}^{-1}$, де хвильове число зменшується зліва направо, або у координатах $T(\%) - \lambda, \text{нм}$, де довжина хвилі збільшується зліва направо (рис. 1.1)

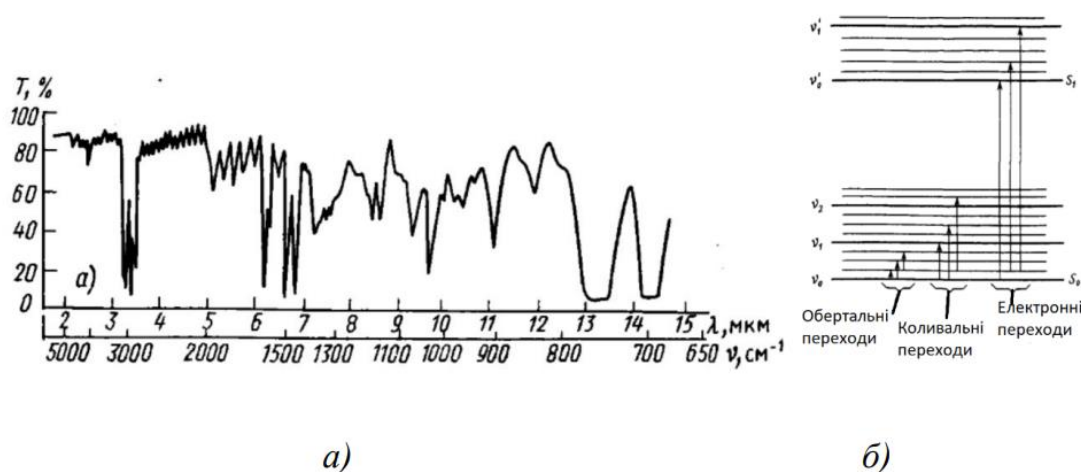


Рисунок 1.1 – Приклад-ІЧ спектру(а) та схема енергетичних рівнів в молекулі, яка демонструє поглинання випромінювання (б) [2]

Інфрачервоні спектри формуються, коли молекули поглинають інфрачервоні промені з частотами, які відповідають їх власним коливальним і обертальним частотам або частотам коливань кристалічної ґратки. Коливальні рухи та хімічні зв'язки у молекулах взаємопов'язані. Подібно до електронів у

молекулах, коливальна енергія має квантовий характер, тому поглинаюча енергія змінюється не неперервно, а стрибками.

Отже, поглинута енергія витрачається на збудження коливальних рівнів або перетворюється у кінетичну енергію молекули. У випадку багатоатомних молекул коливання стають досить складними та описуються як комбінація коливань різних фрагментів молекули. В основному це відбувається з трьохатомними фрагментами молекули, наприклад, метиленовою групою $-\text{CH}_2-$ [3].

Існують різні типи коливань для трьохатомних фрагментів молекул:

- Валентні коливання, які можуть бути синфазними (симетричними) або антифазними (асиметричними).
- Деформаційні коливання, які включають ножичні, маятникові та інші типи.
- Проте для молекул, що містять тільки три атоми, як, наприклад, молекули води, типи коливань, які відповідають маятниковим, віяловим та обертальним, не мають значення, оскільки вони пов'язані з простим обертанням молекул навколо трьох перпендикулярних осей, і не призводять до змін відстаней між атомами фрагмента.

Валентні коливання (ν) - це рухи атомів вздовж зв'язку з певною частотою ν , яка залежить від маси атомів і енергії зв'язку [4]. Ці коливання, що відбуваються вздовж між'ядерного зв'язку, розділяються на синфазні (ν_s) і антифазні (ν_{as}) (рис. 1.2)

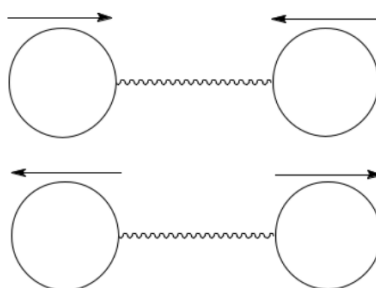


Рисунок 1.2 – Механічні моделі двоатомної молекули [4]

Синфазні (vs) коливання виникають через одночасне скорочення та розтягування зв'язків, тоді як антифазні (vas) коливання характеризуються чергуванням цих процесів.

Деформаційні коливання відбуваються поза лінією між ядерними зв'язками і включають ножичні, маятникові, крутильні та віялові. Ці коливання (позначені як δ) пов'язані зі зміною валентних кутів. Для виникнення деформаційних коливань необхідно витратити менше енергії, ніж для валентних, тому їх частота менша. Збільшення маси призводить до зменшення частоти. (рис.1.3)

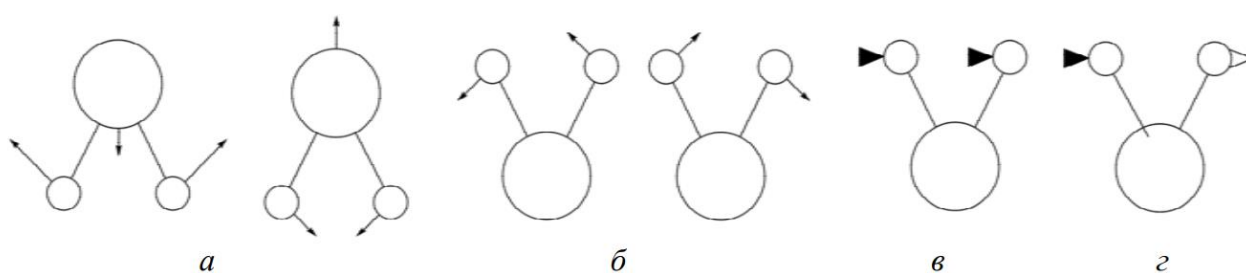


Рисунок 1.3 – Геометричні моделі деформаційних коливань: а – ножичні; б – маятникові; в – крутильні; г – віялові; чорні трикутники – до спостерігача, прямовисно до цієї площини; прозорі від спостерігача, прямовисно до цієї площини.

Висновки щодо складу та будови речовини за її ІЧ-спектром базуються на особливих коливаннях. У реальній молекулі атоми та групи атомів взаємодіють через ковалентні зв'язки, що призводить до специфічних коливань. Спектри речовин складаються з різних коливань, кожне з яких виявляється у певному діапазоні частот. Ці коливання створюють характеристичні смуги поглинання, а частоти їх піків називаються характеристичними частотами. Наявність таких смуг у ІЧ-спектрі визначається унікальними особливостями структури молекул досліджуваної речовини.

Аналіз ІЧ-спектрів розглядуваної речовини включає в себе виявлення характеристичних смуг поглинання та їх співвідношення з відповідними структурними компонентами з урахуванням значень частот максимального

поглинання, форми та інтенсивності смуг. Інтенсивність смуг виражається у відсотках поглинання (J) або пропускання (R) світла. Смуги поглинання порівнюються між собою і розподіляються на сильні, середні та слабкі в залежності від їхньої інтенсивності.

1.3 Критерії відбору інфрачервоної спектроскопії

Серед усіх переходів найважливіші ті, що відбуваються з нульового ($u=0$) рівня, оскільки при кімнатній температурі (а саме в таких умовах здебільшого виконують дослідження) вищі коливальні рівні практично незаселені. Наприклад, для CO при 298 K лише близько 0,003% молекул перебувають на першому коливальному рівні ($u=1$), а на вищих - ще менше. При високих температурах, коли зростає заселеність вищих коливальних рівнів, у спектрі з'являються смуги "ненульових" переходів - це так звані гарячі лінії [5,6].

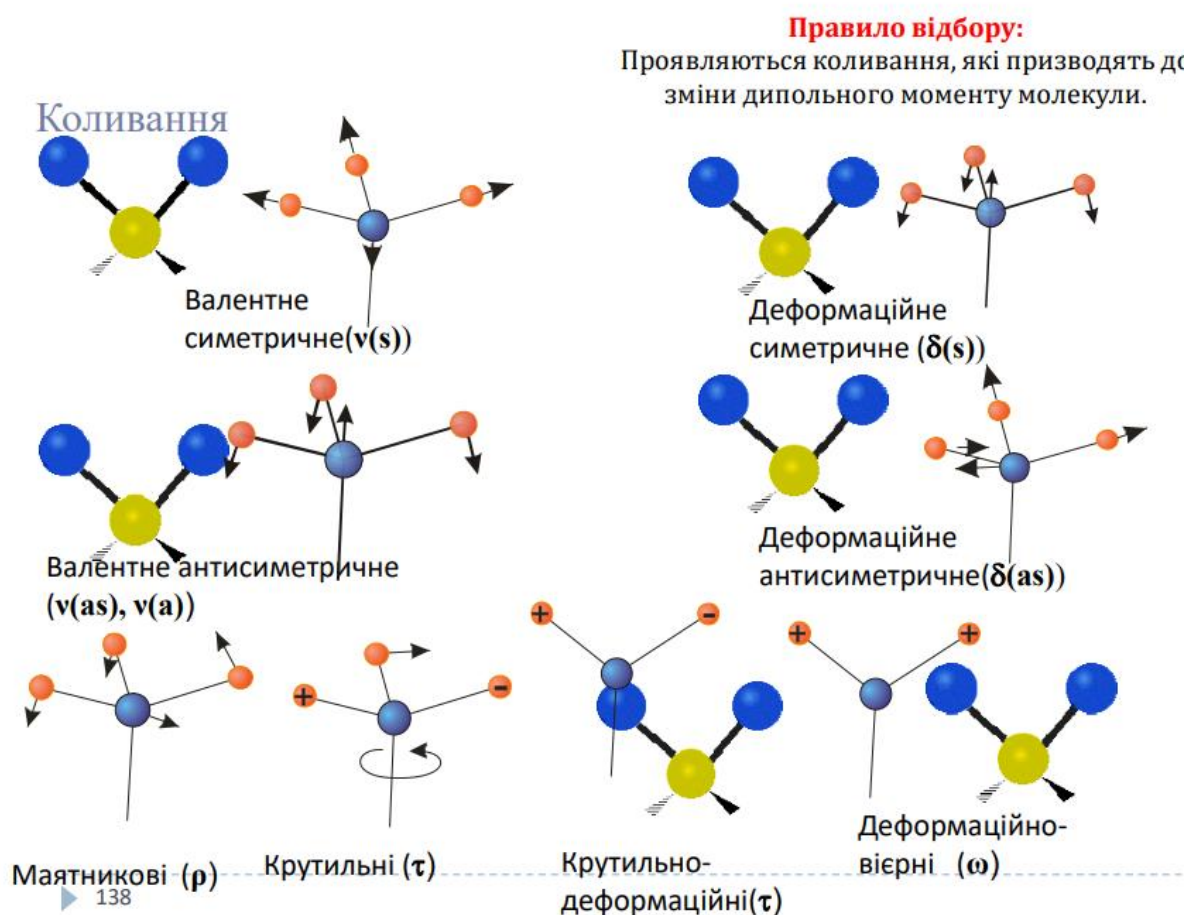


Рисунок 1.4 – Критерії відбору інфрачервоної спектроскопії [5]

Не всі коливальні енергетичні переходи в молекулі є рівноімовірні. Є три правила відбору для "дозволених" переходів:

1. Загальне правило - різниця енергій коливальних рівнів повинна дорівнювати енергії кванта випромінювання: $\Delta E = h\nu$.
2. В інфрачервоному спектрі проявляються лише ті коливальні переходи, при яких змінюється дипольний момент (μ) молекули. Тут переходи відбуваються внаслідок взаємодії молекули саме з електричною компонентною електромагнітного випромінювання.
3. Квантове правило, яке формулюється внаслідок розв'язку рівняння редінгера - дозволеними є переходи з $\Delta = 1$ ($0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4$ і т.д.).

Внаслідок ангармонійності реальних молекул часто спостерігається "порушення" квантового правила відбору - зростає ймовірність переходів, для яких квантове число змінюється більш, ніж на одиницю: $\Delta = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

- Перехід $\Delta = \pm 1$ називають основною частотою (основний тон) - він найбільш ймовірний і відповідна смуга найінтенсивніша.
- Перехід $\Delta = \pm 2$ називають першим обертоном - його інтенсивність приблизно на порядок менша.
- Перехід $\Delta = \pm 3$ називають другим обертоном - інтенсивність ще менша і т.д.

РОЗДІЛ 2. ПРИЛАДИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЯ

ІЧ-спектри отримуються за допомогою різних типів спектрометрів, чії робочі діапазони розташовані в межах так званої фундаментальної ІЧ області ($400 \text{ см}^{-1} - 4000 \text{ см}^{-1}$). За принципом отримання спектра, прилади для ІЧ-спектроскопії можна поділити на дві основні групи: диспергуючі та недиспергуючі [7].

2.1. Диспергуючі спектрометри

Диспергуючі спектрометри використовують як диспергуючі пристрої призми з матеріалу, дисперсія якого відповідає певному ІЧ-діапазону, або дифракційні ґратки. Зазвичай для середнього ІЧ-діапазону ($400-5000 \text{ см}^{-1}$) використовуються призми з монокристалів KBr , NaCl і LiF . Останнім часом призми майже не використовуються і практично замінені дифракційними ґратками. Принципова схема двопроменевого скануючого ІЧ-спектрометра зображена на рис. 2.1.

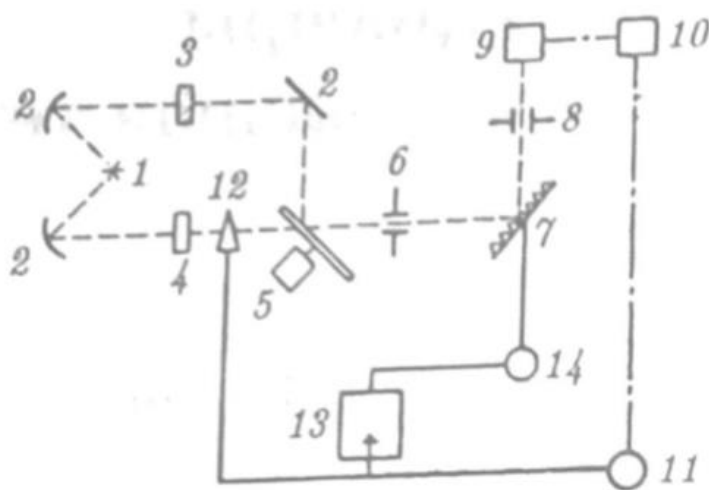


Рисунок 2.1 – Блок-схема двопроменевого скануючого ІЧ-спектрометра: 1 – джерело ІЧ-випромінювання; 2 – система дзеркал; 3 – робочий пучок і зразок; 4 – пучок порівняння і компенсатор фону; 5 – переривник-модулятор; 6 – вхідна щілина монохроматора; 7 – диспергуючий елемент (дифракційна решітка або призма з дзеркалом Літрова); 9 – приймач; 10 – підсилювач; 11 – двигун відпрацювання; 12 – фотометричний клин; 13 – самописець; 14 – двигун розгортки [8]

Диспергуючі ІЧ-спектрометри, що скануються, можуть мати однопроменеву або двопробеневу схеми освітлення. У випадку однопроменевої схеми досліджуваний спектр поглинання реєструється разом з фоновим поглинанням на співпадаючій з довжиною хвилі кривій інтенсивності. Зазвичай використовується двопробенева схема, що дозволяє вирівняти фон, тобто лінію повного пропускання, і компенсувати поглинання атмосферних парів H_2O і CO_2 [8].

Процес реєстрації спектра виконується таким чином: ІЧ-випромінювання з джерела 1 поділяється на два промені. Один із цих променів, робочий, проходить через зразок, тоді як інший, порівняльний, пройде через компенсатор (кувету з розчинником). За допомогою переривника 5 промені послідовно направляються на вхідну щілину 6 монохроматора і через неї на диспергуючий елемент 7. Повільне обертання диспергуючого елемента, здійснюване двигуном розгортки 14, дозволяє пропускати через вихідну щілину 8 монохроматора вузькі промені в різних діапазонах довжин хвиль, ідеально монохроматичні. Якщо випромінювання певної довжини хвилі у робочому і порівняльному променях має різну інтенсивність, наприклад, через поглинання зразком променів у робочому промені, то на приймачі виникає змінний електричний сигнал [9]. Після посилення і перетворення цього сигналу надсилається на двигун регулювання 11, який рухає фотометричну клину 12 (діафрагму) для вирівнювання потоків випромінювання (метод оптичного нуля). Рух фотометричної клини пов'язаний з рухом пера самописця 13 по вертикальній осі, а поворот диспергуючого елемента - по горизонтальній осі. Таким чином, під час сканування можна зареєструвати спектральну криву залежності пропускання (або поглинання) у відсотках або оптичної щільності зразка від хвильового числа (або довжини хвилі), в залежності від вибору шкали показів пристрою.

2.2. Монохроматори

Ключовою складовою частиною скануючих спектрометрів є монохроматор. Цей пристрій використовує призму або дифракційну ґратку, виготовлену з матеріалів, які прозорі в ІЧ-області. Зважаючи на те, що дисперсія матеріалів є найбільшою в довгохвильовій області, прозорість зменшується зі зменшенням довжини хвилі. У середній ІЧ-області для монохроматорів зазвичай використовують змінні призми, виготовлені з монокристалів, таких як LiF, NaCl, KBr, а для діапазону від 200 до 400 см⁻¹ - з CsI (таблиця 2.1) [9].

Таблиця 2.1 – Оптичні властивості матеріалів, які можливо застосовувати в техніці ІЧ-спектроскопічних досліджень [9]

№ п/п	Матеріали призми	Ділянки пропускання за довжиною хвилі λ , мкм	Показники заломлення	Додаткові відомості
1	Скло	0,35–2,0	1,5–1,9	–
2	SO ₂ (кварц)	0,2–4,0+ \geq 59	1,43	–
3	LiF	0,2–7,0+ \geq 200	1,39	–
4	Al ₂ O ₃ (сапфір)	0,2–6,0	1,77	твердий, некрихкий
5	MgF ₂ (іртран-1)	2,0–8,0	1,30	полікристалічний
6	Zn ₂ S (іртран-2)	1–14	2,24	нерозчинний у більшості розчинників
7	CaF ₂ (іртран-3)	0,2–11	1,34	полікристалічний, некрихкий
8	Zn ₂ Se (іртран-4)	1–21	2,5	–

9	CaF ₂ (флюорит)	0,2–10	1,4	–
10	NaCl (кам'яна сіль)	0,2–16	1,52	гігроскопічний
11	AgCl	0,4–20	2,00	дуже м'який
12	KCl (сильвін)	0,3–21	1,49	гігроскопічний
13	KBr	0,2–27	1,53	гігроскопічний
14	CsBr	0,3–40	1,66	гігроскопічний, м'який
15	CsI	0,3–50	1,74	гігроскопічний, м'який
16	TlBr+TlI=42:58 (KRS-5)	1–40	2,38	токсичний, м'який
17	TlBr+TlCl=40:60 (KRS-6)	0,4–25	2,2	–
18	Ge (германій)	2–20	4,0	–
19	Si (силіцій)	2–6+40–300	3,5	довгохвильова межа визначається ступенем чистоти матеріалу
20	–(CH ₂ –CH ₂) _n поліетилен	20–200	1,52	дуже м'який, смуга поглинання 720 см ⁻¹
21	C (алмаз, тип II)	0,7–1000		надміцний, існують смуги поглинання

Сигнал ІЧ-випромінювання від джерела А спрямовується через вхідну щілину В, розташовану у фокусі коліматорного об'єктиву С, утворюючи

паралельний пучок світла на дифракційній ґратці D. Унаслідок дифракції ґратка відбиває промені з різними довжинами хвиль під різними кутами. Ці промені фокусується в різних точках фокальної площини камерного об'єктиву E. Вихідна щілина F, розташована на цій площині, пропускає вузьку ділянку спектра з певною довжиною хвилі G. Для налаштування монохроматора на іншу довжину хвилі необхідно повернути дифракційну ґратку, що призведе до виходу хвилі із новою довжиною хвилі (див. рис. 2.2) [10].

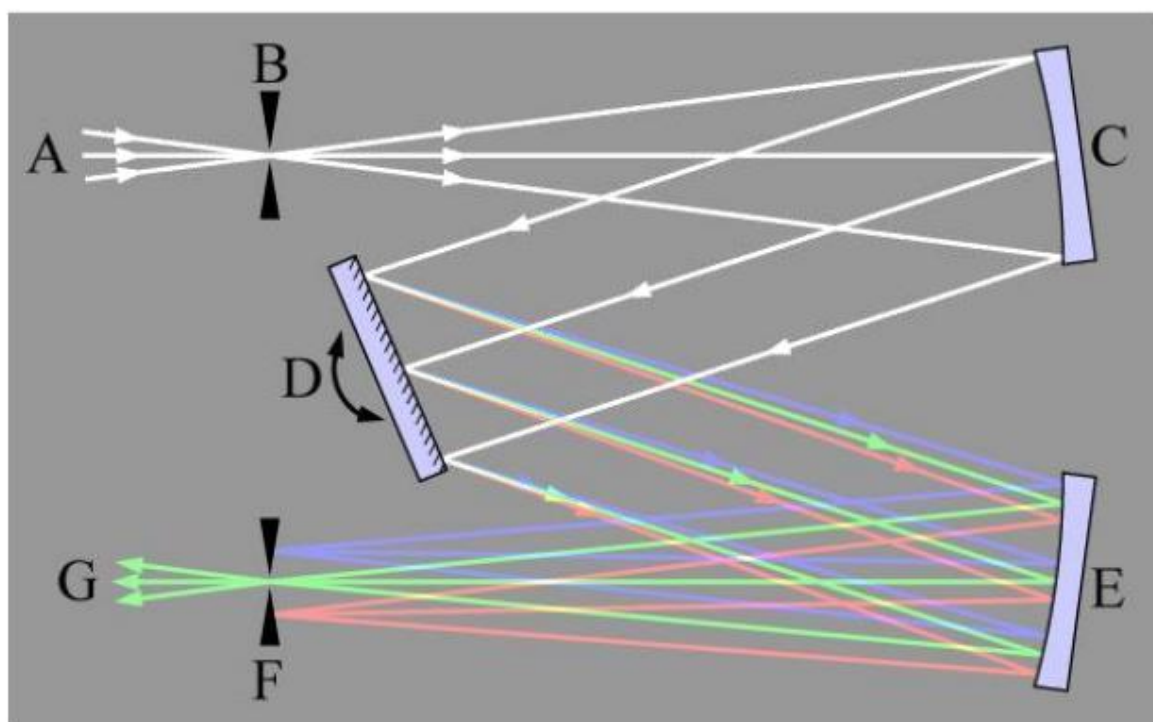


Рисунок 2.2 – Схема та принцип дії монохроматора [10]

Діапазон частот, які потрапляють на щілину F, визначається шириною вхідної щілини B та дисперсією ґратки. Ділянка спектра диспергованого пучка, яка фокусується дзеркалом E на щілину F, залежить від кута повороту дифракційної ґратки D. Поворот дифракційної ґратки D розгортає (сканує) спектр перед вихідною щілиною F, що знаходиться перед приймачем. Під час сканування спектра в пучок випромінювання перед вихідною щілиною F автоматично вводяться фільтри для вилучення небажаного випромінювання, спричиненого

іншими порядками спектру від дифракційної ґратки, які кратні вимірній довжині хвилі.

Максимальний сигнал досягається лише в обмеженій ділянці спектру, яка пов'язана з найбільшою концентрацією випромінювання від дифракційної ґратки.

Чим вужча щілина, тим більший видається результат. Однак зі зменшенням частоти, енергія джерела випромінювання також зменшується. Більшість сучасних приладів мають програмне забезпечення, яке автоматично регулює ширину щілини, забезпечуючи приблизно постійну енергію пучка порівняння, який виходить з монохроматора, під час вимірювання довжини хвиль.

2.3. Недиспергуючі прилади

Дія Фур'є-спектрометрів базується на явищі інтерференції електромагнітного випромінювання. Ці прилади використовують інтерферометри різних типів, але найпоширенішим є інтерферометр Майкельсона. У цьому приладі потік інфрачервоного випромінювання від джерела перетворюється в паралельний пучок, який потім поділяється на два промені за допомогою розділювача світла (рис. 2.3). Один промінь відбивається від рухомого дзеркала, а інший - від нерухомого. Повернуті промені знову проходять через розділювач світла і інтерферують між собою через різницю в ході та фазі, що створюється рухомих дзеркалом [11]. Це призводить до складної інтерференційної картини, яка представляє собою накладення інтерферограми, які відповідають певній різниці ходу та довжині хвилі випромінювання. Зібраний світловий потік проходить через зразок і потрапляє на приймач випромінювання. Пісилені сигнали надходять на вхід комп'ютера, який виконує Фур'є-перетворення інтерферограми, отримуючи спектр поглинання досліджуваного зразка [12].

Фур'є-перетворення вважається складною обчислювальною процедурою, але зі стрімким розвитком обчислювальної техніки виникла можливість створення

компактних та швидкодіючих комп'ютерів, які вбудовані безпосередньо в спектрометр. Це дозволяє отримати та обробити спектр за короткий період часу.

В Фур'є-спектроскопії переважно використовуються три типи інтерферометрів: Фабрі-Перо, Майкельсона та ламелярний інтерферометр.

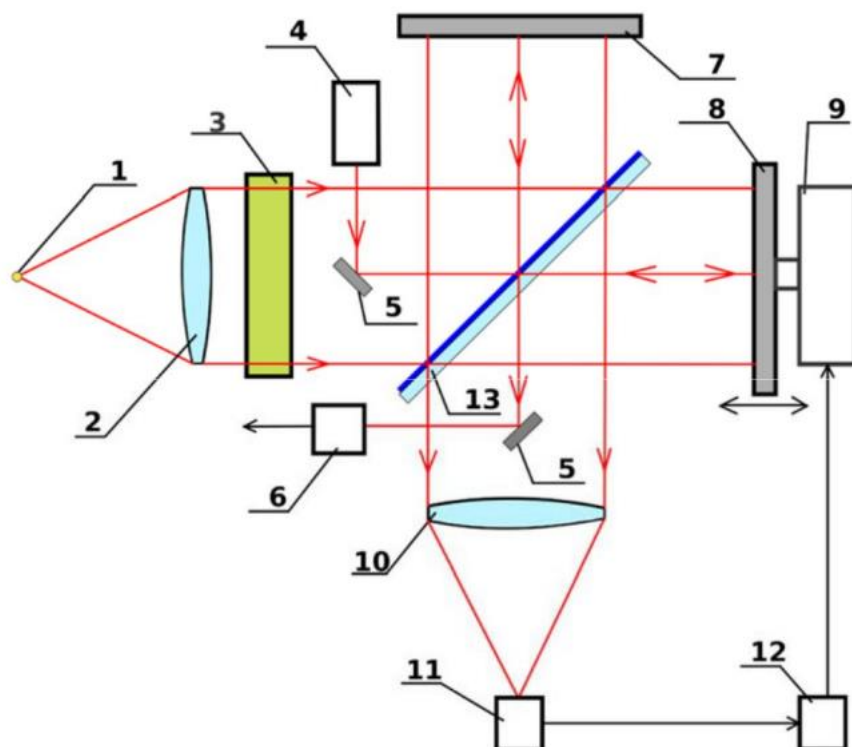


Рисунок 2.3 – Схема оптичного Фур'є-спектрометра (інтерферометр Майкельсона, в якому одне із дзеркал є рухомих, що дозволяє варіювати різницю ходу променів. Зміщення дзеркала відбувається за допомогою механічного приводу, який контролюється ПК:) 1 – Джерело білого світла чи досліджуване джерело; 2 – Лінза коліматора; 3 – Кювета з досліджуваною речовиною; 4 – Опорний лазер; 5 – Допоміжне дзеркало опорного пучка від лазера; 6 – 13 Фотоприймач опорного пучка; 7 – Нерухоме дзеркало; 8 – Рухоме дзеркало; 9 – Механічний привід рухомого дзеркала; 10 – Об'єктив фотоприймача; 11 – Фотоприймач; 12 – Управляючий та обробляючий інтерферограму комп'ютер; 13 – Світлорозділювальна пластинка [11]

Зареєстрована інтерферограма відображає відношення сигналу до різниці в ході променів і є результатом впливу поглинання зразка на енергію джерела.

Фур'є-перетворення цієї інтерферограми, що виконується за програмою на комп'ютері, включеному до сучасних Фур'є-спектрометрів, надає спектр поглинання досліджуваного зразка. Широкий спектральний діапазон для аналізу визначається розділювачем світла. Для охоплення всього ІЧ-діапазону потрібно використовувати кілька розділювачів світла, таких як металеві сітки, плівки або діелектричні покриття на підкладках [13].

Фур'є-спектроскопія має численні переваги. Однією з головних переваг перед звичайними спектрометрами є те, що під час сканування вся довжина хвиль спектрального діапазону потрапляє на приймач у будь-який момент часу, а не лише обмежена ділянка, яку визначає монохроматор звичайного спектрометра за допомогою диспергуючої системи та щілин. Іншою важливою перевагою є можливість підвищення роздільної здатності інтерферометра без втрати потоку променевої енергії. Роздільна здатність Фур'є-спектрометра пропорційна максимальній різниці в ході променів, і для збільшення роздільної здатності спектру вдвічі потрібно лише подвоїти довжину переміщення дзеркала, що збільшує час реєстрації [14]. Таким чином, Фур'є-спектроскопія забезпечує більшу чутливість і точність вимірювань, а також можливість дослідження широкого спектрального діапазону.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ІНФРАЧЕРВОНИХ СПЕКТРІВ

3.1 Структурно-груповий аналіз інфрачервоних спектрів

Інтерпретація коливальних спектрів завдяки аналізу нормальних коливань за симетрією доцільна лише для відносно простих молекул. У практиці досліджень частіше користуються іншою концепцією - структурно-груповим аналізом [15].

Характеристичність проявляється для фрагментів молекули, які суттєво відрізняються від інших за приведеною масою (μ):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \text{ де } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Характеристичні (групові) частоти властиві ще групам з кратними зв'язками: $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{N}$. Такі фрагменти суттєво відрізняються за силовою сталою (f).

Згідно концепції структурно-групового аналізу молекулу "розділяють" на окремі групи (фрагменти, зв'язки) і коливання атомів цих груп вважають незалежними (від решти молекули), тобто приписують їм певну частоту (смугу) у спектрі.

Для функціональних груп у довідниках можна знайти інформацію про характеристичні частоти: тип коливань (валентне, деформаційне), діапазон частот (в cm^{-1}) та відносну інтенсивність (сильна, середня, слабка, змінна), але необхідно чітко пам'ятати про обмеженість концепції групових частот!

Відсутність у коливальному спектрі смуг з характеристичними частотами певної групи майже гарантовано вказує і на відсутність цієї групи в молекулі: немає смуги - немає групи.

Однак протилежний випадок не такий однозначний. Наявність певної смуги у спектрі не завжди можна однозначно віднести до певної функціональної групи.

Груп, які дають характеристичні частоти, є багато, і окремі смуги різних груп можуть перекриватись. Наприклад, смуга з $\nu = 1450 \text{cm}^{-1}$ може відповідати одному з таких коливань:

$$\delta_{N-H} \quad (\text{аміни, іони амонію, амідн і т. п.})$$

$$\nu_{N=H} \quad (\text{з несиметричними замісниками})$$

$$\delta_{C-H} \quad (\text{при } sp^3 \text{ – гібридизованому карбоні})$$

Потрібно шукати всі характеристичні частоти, які відповідають цільовій структурі молекули та враховувати відносні інтенсивності смуг в ІЧ та КР спектрах.

Переважно аналізують ділянку $4000\text{-}700\text{см}^{-1}$. Найбільш характеристичні смуги (які легко ідентифікувати) розташовуються на ділянці $4000\text{-}1500\text{см}^{-1}$. В діапазоні $1500\text{-}700\text{см}^{-1}$ форма спектрів ускладнена, виокремити групові смуги важко, бо там же є багато інтенсивних нехарактеристичних смуг, форма і положення яких є дуже індивідуальні для кожної сполуки. Тому діапазон $1500\text{-}700\text{см}^{-1}$ часто називають "ділянка відбитків пальців" [16].

Цю ділянку використовують при ідентифікації речовини, а також для підтвердження наявності груп з високочастотними коливаннями, як додатковий доказ.

3.2. Порядок виконання структурного аналізу ІЧ спектрів

1. Якщо немає-жодної-інформації про структуру речовини, то аналіз спектру розпочинають з ділянки $>1500\text{ см}^{-1}$, де проявляються групові частоти.

2. Як вихідний репер (опорна смуга) для початкової орієнтації використовують групу інтенсивних смуг у СН алкільних груп ($3000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$). Відсутність смуг на цій ділянці вказує на відсутність $C(sp^3)\text{-H}$ груп - досить рідкісний випадок.

3. Далі розглядають ділянку $3100\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ - там є смуги валентних коливань $=C\text{-H}$, $=CH_2$ і $Ar\text{-H}$, а також циклопропану.

4. На ділянці $3700\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ є такі смуги:

$$\nu_{=C-H} \approx 3300\text{ см}^{-1} \quad (\text{алкіни з кінцевим потрійним зв'язком})$$

$\nu_{O-H} \approx 3650-3500 \text{ cm}^{-1}$ (викликає появу іншої широкої смуги, яка може простягатись аж до 2500 cm^{-1})

$\nu_{NH} = 3520-3250 \text{ cm}^{-1}$ (для первинних амінів ця смуга розщеплюється і дає два близькорозташовані піки)

5. Далі розглядають ділянку $2800-2500 \text{ cm}^{-1}$. Тут проявляються валентні коливання метоксильної групи $O-CH_3$, метил- і диметиламіногруп $-NH-CH_3$, $-N(CH_3)_2$, альдегідного $C-H$ зв'язку і $S-H$ меркаптосполук.

6. Наступна ділянка - $2500-2000 \text{ cm}^{-1}$ є надзвичайно важливою для аналізу. Там знаходять смуги валентних коливань груп з потрійними зв'язками: $C=C$ і $C=N$. Їхня інтенсивність дуже залежить від замісників. Часто ці смуги мають два чи навіть більше максимумів. На цій же ділянці проявляються смуги ціанатів та тіоціанатів.

7. В області $2000-1500 \text{ cm}^{-1}$ проявляються валентні коливання груп з подвійними $C=C$, $C=O$ і $C=N$ зв'язками: алкени, ароматичні вуглеводні, їх азотисті аналоги (іміни, гідразони, оксими і т.д.), карбонові кислоти і їхні похідні (складні ефіри, аміди, гідразиди, ангідриди, галогенангідриди і т.д.), гетероциклічні сполуки. Тут також є інтенсивні смуги асиметричних валентних коливань групи $-NO_2$.

8. "Ділянка відбитків пальців" сама малоінформативна, бо важко піддається інтерпретації. Деколи тут знаходять високоінтенсивні смуги валентних коливань груп NO_2 , $-SO_2$, $S-O$, $C-O$, $N-O$, але майже завжди наявність цих груп потрібно ще підтверджувати смугами основної ділянки ($4000-1500 \text{ cm}^{-1}$)

3.3 Аналіз ІЧ Фур'є спектрів оксидів металів: NiO, CuO, ZnO

ІЧ Фур'є спектроскопія є потужним методом аналізу структурних особливостей матеріалів, дозволяючи ідентифікувати специфічні хімічні зв'язки та молекулярні компоненти. В даному дослідженні було використано ІЧ Фур'є спектроскопію для аналізу зразків оксиду міді (CuO) в діапазоні частот від 3700 до 650 cm^{-1} (рис. 3.1)[22].

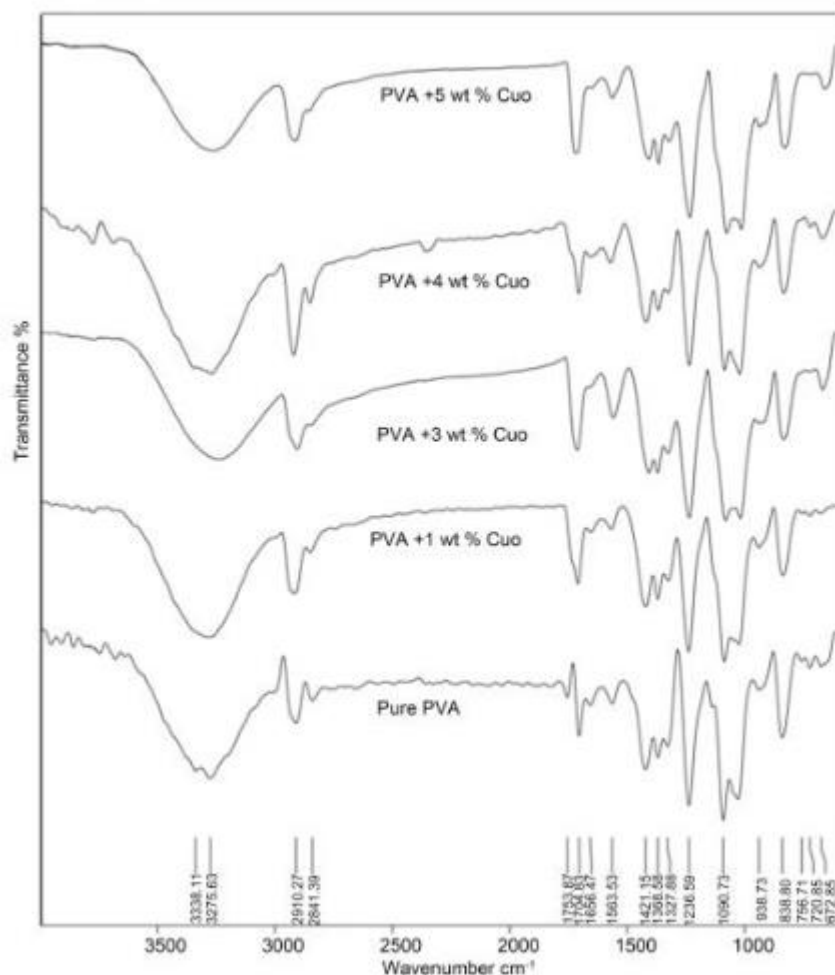


Рисунок 3.1 – ІЧ Фур'є спектри від нанокристалів CuO та нанокompatитів CuO-PVA . [21]

Приблизно при частоті 650 cm^{-1} ідентифіковано смугу поглинання, яка вказує на наявність певних коливальних мод у структурі матеріалу.

Різка смуга при $672,85 \text{ cm}^{-1}$ є характерною для розтягування зв'язків Cu-O , що підтверджує присутність оксиду міді у зразках.

В діапазоні частот від 3500 до 3000 cm^{-1} спостерігається широка смуга поглинання, яка обумовлена розтягуванням зв'язків O-H в молекулах води. Ці молекули води, ймовірно, зв'язані з CuO , що свідчить про наявність гідратованих форм оксиду міді.

У діапазоні $3600\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ додатково виявлені смуги поглинання, які підтверджують наявність молекул води в структурі оксиду міді. Вони можуть

бути пов'язані як з поверхневими молекулами води, так і з водою, що є частиною гідратованих комплексів CuO .

Отримані результати ІЧ Фур'є спектроскопії свідчать про наявність специфічних зв'язків Cu-O та наявність води у структурі зразків оксиду міді. Різка смуга поглинання при $672,85 \text{ cm}^{-1}$ чітко вказує на розтягування зв'язків Cu-O , підтверджуючи ідентифікацію оксиду міді. Широка смуга в діапазоні $3500\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ додатково свідчить про наявність гідратованих форм оксиду міді, що можуть включати як зв'язані молекули води, так і воду у складі комплексів CuO . Ці знахідки є важливими для розуміння структурних характеристик та гідратації оксиду міді, що може мати значення для його хімічних та фізичних властивостей у різних застосуваннях.

На рис. 3.2 представлені ІЧ Фур'є спектри відбивання від плівок ZnO , нанесених при різних температурах підкладки. Незважаючи на те, що тонкі шари були осаджені у повітрі хімічним методом, отримані спектри відбиття є досить «чистими».

На низьких частотах ($460\text{-}475 \text{ cm}^{-1}$) спостерігався мінімум, який згідно з літературними даними [23,24] відповідає вібраційній моді Zn-O . Це підтверджує присутність оксиду цинку в плівках.

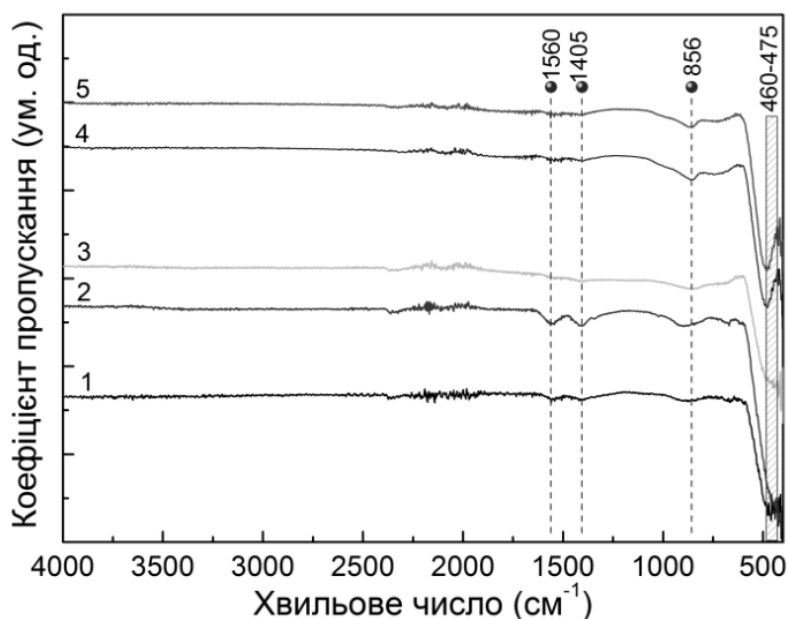


Рисунок 3.2 - ІЧ Фур'є спектри від плівок ZnO , нанесених при різних температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 [24]

Спектри, отримані від плівок, нанесених у всьому діапазоні температур підкладки, містять вібраційну моду C-Cl [24]. Це свідчить про наявність залишків прекурсорів у вигляді органічних сполук, що використовувалися у процесі осадження.

ІЧ Фур'є спектроскопія підтвердила наявність оксиду цинку в досліджених плівках, а також виявила залишки органічних сполук, зокрема C-Cl. Незважаючи на хімічний метод осадження у повітрі, отримані спектри виявилися досить чистими, з чіткими мінімумами на частотах, що відповідають вібраційним модам Zn-O. Таким чином, ІЧ Фур'є спектроскопія виявилася ефективним методом для аналізу складу та чистоти плівок ZnO, підтвердивши свою високу чутливість і точність у визначенні функціональних зв'язків та можливих забруднень. На рисунку 3.3 представлені ІЧ Фур'є спектри отриманих в режимі повного відбиття від наночастинок та плівок NiO, відпалених при різних температурах (573 K, 623 K, 673 K, 723 K, 773 K, 823 K). Спектри містять піки на частотах 3671, 2155, 2021, 1971, 1629, 1455, 1363, 1027, 842, 669 та 502 cm^{-1} .

За літературними даними [25], спектри оксидів металів зазвичай мають лінії поглинання, пов'язані з міжатомними коливаннями в діапазоні частот менше 800 cm^{-1} . Зокрема, піки на 502 cm^{-1} та 669 cm^{-1} відповідають електронним коливанням Ni-O, що підтверджує присутність оксиду нікелю у зразках.

Широкі смуги поглинання на 3671 cm^{-1} та 1455 cm^{-1} пов'язані з валентними коливаннями зв'язку O-H, а пік при 1629 cm^{-1} відповідає смузі H-O-H [26]. Наявність цих смуг свідчить про присутність води в наночастинках.

Піки на частотах 1363 cm^{-1} та 1027 cm^{-1} належать до карбонатних груп CO₂, що утворилися в результаті реакції досліджуваних зразків з вуглецем діоксиду в повітрі [27].

Піки на частотах 2155 cm^{-1} , 2021 cm^{-1} , 1971 cm^{-1} та 842 cm^{-1} пов'язані з C-H групами, що вказує на використання органічних сполук при синтезі наночастинок. Інтенсивність цих смуг значно зменшується при збільшенні температури відпалу, проте навіть при температурі 823 K наявність смуг C-H свідчить про неповне видалення органіки зі зразків.

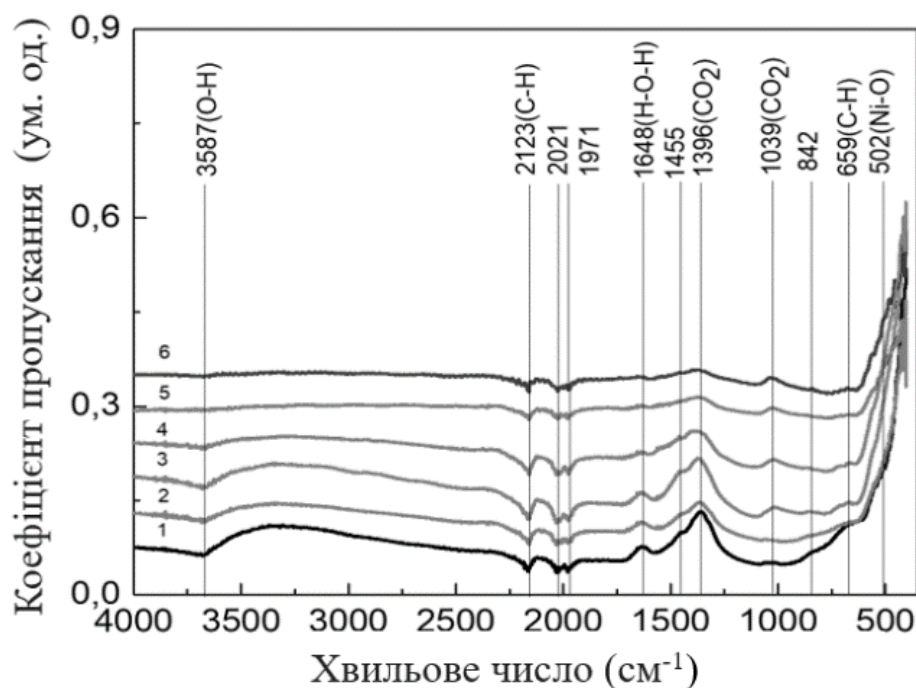


Рисунок 3.3 - FTIR -спектри від наночастинок та плівок NiO відпалених при різній температурі Ta, К: 573 (1), 623 (2), 673 (3), 723 (4), 773 (5) 823 (6)

Велика ширина смуг поглинання вказує на нанокристалічну природу зразків NiO, що підтверджується результатами XRD. Для об'ємного матеріалу оксиду нікелю основні максимуми ІЧ-поглинання лежать у діапазоні частот від 390 до 403 cm^{-1} . У наноструктурах хвильові функції електронів і дірок обмежені невеликою просторовою областю, що призводить до підвищення енергії, необхідної для створення пари електрон-дірка, і зміщення спектрів поглинання у бік коротшої довжини хвилі.

Аналіз FTIR-спектрів наночастинок NiO показав наявність характерних піків, що відповідають міжатомним коливанням Ni-O, валентним коливанням зв'язків O-H і H-O-H, а також карбонатним групам CO₂ та органічним C-H групам. Виявлено, що інтенсивність смуг, пов'язаних з органічними залишками, зменшується при збільшенні температури відпалу, хоча повне видалення органіки не досягнуто навіть при 823 К. Велика ширина смуг поглинання підтверджує нанокристалічну природу зразків NiO.

ВИСНОВКИ

Робота присвячена дослідженню енергетичних рівнів напівпровідників методом ІЧ спектроскопії. У роботі розглянуто різні аспекти, починаючи від основ теорії інфрачервоної спектроскопії до аналізу різноманітності приладів, які використовуються для проведення таких досліджень.

Розглянуто основи теорії інфрачервоної спектроскопії, зокрема, механізми взаємодії інфрачервоного випромінювання з речовиною та як це можна використати для аналізу структури та властивостей речовини. Проаналізовано різноманітність приладів, які використовуються в інфрачервоній спектроскопії, такі як диспергуючі спектрометри, монохроматори та недиспергуючі прилади. Наведено переваги та недоліки кожного типу приладу та їхню сферу застосування.

Окремо було проведено аналіз коливальних спектрів з точки зору структури та групових властивостей. Аналіз досліджень зразків оксиду міді (CuO), оксиду цинку (ZnO) та оксиду нікелю (NiO) продемонстрував можливість ідентифікації специфічних хімічних зв'язків та молекулярних компонентів. Для оксиду міді (CuO) ІЧ Фур'є спектроскопія виявила характерні смуги поглинання при $672,85 \text{ см}^{-1}$, що відповідає розтягуванню зв'язків Cu-O, та широкі смуги в діапазоні $3500\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$, що свідчать про наявність гідратованих форм оксиду міді. Аналіз плівок ZnO, нанесених при різних температурах, підтвердив наявність оксиду цинку через мінімум на частотах $460\text{-}475 \text{ см}^{-1}$, що відповідає вібраційній моді Zn-O. Додатково виявлено залишки органічних сполук, зокрема C-Cl, що свідчить про використання органічних прекурсорів під час осадження. Дослідження наночастинок та плівок NiO при різних температурах відпалу показало наявність характерних піків, що відповідають міжатомним коливанням Ni-O, валентним коливанням зв'язків O-H і H-O-H, а також карбонатним групам CO_2 та органічним C-H групам.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Поплавко Ю. М. Фізичне матеріалознавство [Текст] / Ю. М. Поплавко. – Київ : НТУУ «КПІ», 2015. – 838 с.
2. Morkoç H. Handbook of nitride semiconductors and devices: [3 v.] [Text] / H. Morkoç. – v. 1. – USA : Wiley, 2009. – 1311 p.
3. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics [Text] / Ch. Kittel. – USA : Wiley, 2004. – 686 p.
4. Chao T. S. Introduction to semiconductor manufacturing technology [Text] / T. S. Chao. – USA : SPIE PRESS, 2001. – 756 p.
5. Kazimierczuk M. K. Laboratory manual for pulse-width modulated DC-DC power converters [Text] / M. K. Kazimierczuk, A. Ayachit. – New York : Wiley, 2015. – 272p.
6. Hao Y. Nitride Wide Bandgap Semiconductor Material and Electronic Devices [Text] / Y. Hao, J. F. Zhang, J. C. Zhang. – China : CRC Press, 2016. – 392 p.
7. Акчурин Р. Х. Нитрид галлия – перспективный материал электронной техники [Текст] / Р. Х. Акчурин, А. А. Мармалюк // Материаловедение. – 1999. – № 9. – С. 950 – 962.
8. Karpinski J. Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN [Text] / J. Karpinski, J. Jun, S. Porowski // J. Cryst. Growth. – 1984. – V. 66. – P. 1 – 10.
9. Karpinski J. Equilibrium pressure of N₂ over GaN and high pressure solution growth of GaN [Text] / J. Karpinski, J. Jun, S. Porowski // J. Cryst. Growth. – 1984. – V. 66. – P. 11 – 20.
10. Ammano H. High- power InGaN single- quantum- well- structure blue and violet light- emitting diodes [Text] / H. Ammano, M. Kito Jpn // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – P. 39.
11. Davis R. F. III-V nitrides for electronic and optoelectronic applications [Text] / R. F. Davis // Proc. IEEE. – 1991. – V. 79. – P. 702 – 710.

12. Strite S. GaN, AlN, and InN: a review [Text] / S. Strite, H. Morkoc // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1991. – V. 10. – P. 1237 – 1245.
13. Vurgaftman I. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors [Text] / I. Vurgaftman, J.R. Meyer // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 2003. – P. 3675 – 3682.
14. Bernardini F. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides [Text] / F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – P. 10024 – 10036.
15. Morko H. GaN FETs for microwave and high-temperature applicationsc [Text] / H. Morko // J. Appl. Phys. – 1994. – V. 76. – P. 1363 – 1375.
16. Jayasinghe S. N. Electric-field driven jetting from dielectric liquids [Text] / S. N. Jayasinghe, M. J. Edirisinghe // Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – P. 8502 – 8514.
17. Grolier V. Thermodynamic analysis of the Pt–Sn system [Text] / V. Grolier, R. Schmid-Fetzer // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 4. – P. 402 – 411.
18. Lambrecht W. R. UV reflectivity of GaN: Theory and experiment [Text] / W. R. Lambrecht, B. Segal // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 13516.
19. Porowski S. High pressure growth of GaN – new prospects for blue lasers [Text] / S. Porowski // Journal of crystal growth. – 1996. – V. 4. – P. 583 – 589.
20. The challenge of decomposition and melting of gallium nitride under high pressure and high temperature [Text] / S. Porowski, B. Sadovyi, S. Gierlotka [et al] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2015. – V. 85. – P. 138 – 143
21. Morales J. et al. Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells // Thin Solid Films. Elsevier. – 2005. – V. 474, № 1–2. – P. 133–140
22. Lamri Zeggar M. CuO Thin Films Deposition by Spray Pyrolysis: Influence of Precursor Solution Properties // International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering. – 2016. – V. 9, № 10. – P. 489–492.

23. Structural and electrical characterization of ZnO films grown by spray pyrolysis and their application in thin-film transistors / G. Adamopoulos, A. Bashir, W.P. Gillin [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – V. 21. – P. 525-531.

24. Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method / Z.R. Khan, M.S. Khan, M. Zulfequar [et al.] // *Mater. Sci. Appl.* – 2011. – V. 52. – P. 340-345.

25. V. Kumar. Fabrication and characterization of screen-printed Cu₂ZnSnS₄ films for photovoltaic applications / V. Kumar, V. Masih // *Electron. Mater.* – 2019. – V. 48. – P. 2195-2199.

26. M. Ibañez. Ligand-mediated band engineering in bottom-up assembled SnTe nanocomposites for thermoelectric energy conversion / M. Ibañez, R. Hasler, A. Genc, Y. Liu [et al.] // *Electron. Mater.* – 2019. – V. 48. – P. 2195-2199.

27. P. Salomé. Secondary crystalline phases identification in Cu₂ZnSnSe₄ thin films: contributions from Raman scattering and photoluminescence / P. Salomé, P. Fernandes [et al.] // *Electron. Mater.* – 2019. – V. 48. – P. 2195-2199.