

УДК 539:232+546.47:546.22:546.23

## ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ОСАДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnSe I ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>

М. Созанський\*, Р. Чайківська, П. Шаповал, Й. Ятчишин, Н. Витрикуш

*Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна  
e-mail: martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua*

Отримано плівки ZnSe та плівкові тверді розчини заміщення ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> на скляних підкладках методом хімічного осадження. Проведено рентгенофазовий аналіз плівок, який показав, що покриття складаються з фази ZnSe або ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> в структурі сфалериту. Досліджено оптичні, морфологічні властивості та елементний склад зразків плівок ZnSe і ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> залежно від тривалості осадження. Показано, що збільшення часу синтезу з 10 до 40 хв зменшує оптичну ширину забороненої зони з 2,63 до 2,58 eV для плівок ZnSe і з 3,06 до 2,70 eV – для плівок ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Поверхня плівок змінюється так, що на початку вона є упакована сферичними частинками приблизно однакового малого розміру (~120–150 нм). Наприкінці осадження розміри частинок збільшуються до ~300 нм для плівок ZnSe і ~500 нм – для плівок ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. З'ясовано, що елементний склад плівок ZnSe змінюється незначно під час осадження і є майже стехіометричного складу (Zn<sub>47,05</sub>Se<sub>52,95</sub> при 10 хв і Zn<sub>48,49</sub>Se<sub>51,51</sub> при 40 хв). Елементний склад ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> під час осадження від 10 до 40 хв змінюється від Zn<sub>46,61</sub>S<sub>35,80</sub>Se<sub>17,59</sub> до Zn<sub>48,19</sub>S<sub>22,95</sub>Se<sub>28,86</sub>.

*Ключові слова:* напівпровідникові плівки, цинк селенід, твердий розчин, морфологія тонких плівок, оптична спектроскопія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.131>

Останніми роками напівпровідникові сполуки II–VI широко використовують як тонкоплівкові буферні шари сонячних елементів. Також є необхідність у розробці безкадмієвмісних плівкових матеріалів. Тонкі плівки ZnSe і ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> є перспективними матеріалами для виробництва буферних шарів сонячних батарей [1]. Ці плівки є нетоксичними і збільшують чутливість у короткохвильовому діапазоні. Крім того, для плівок ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> можна контролювати параметр решітки та оптичну ширину забороненої зони, змінюючи співвідношення атомів S до Se, залежно від умов осадження [2]. Це дуже важливо для пошуку нових альтернативних екологічно чистих і широкозонних буферних матеріалів, що підходять для промислового виробництва. Хімічне осадження є найдешевшим та найперспективнішим методом для отримання плівок, про що свідчить велика кількість публікацій, наведених в огляді [3].

Для осадження плівок ZnSe використано свіжоприготований розчин з цинк хлориду (ZnCl<sub>2</sub>), натрій гідроксиду (NaOH), гідразин гідрату (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) та елементарного порошкоподібного селену (Se). Молярні концентрації початкових компонентів відповідали оптимальним умовам, визначеним нами раніше [4]: 0,1 М – для ZnCl<sub>2</sub>; 5 М – для NaOH; 0,15 М – для N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O; 0,1 М – для Se. Отримання плівок на основі твердого розчину ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> проводили введенням додаткового

компонента – тіосечовини  $((\text{NH}_2)_2\text{CS})$  в кількості 0,1 М у робочому розчині. Хімічне осадження проведено у ванні на попередньо очищені скляні підкладки площею  $3,24 \text{ cm}^2$ . Час осадження становив 10–40 хв за температури  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \approx 14$ . Після осадження зразки виймали з розчину, промивали поверхню струменем дистильованої води і сушили на повітрі.

Вивчення фазового складу плівок  $\text{ZnSe}$  і  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  проведено на дифрактометрі ДРОН-3.0 (Cu  $K\alpha$ -випромінювання). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів з метою ідентифікації фаз проводили за допомогою програми PowderCell [5]. Для визначення параметрів елементарної комірки використано метод розрахунку Рітвельда [6] із застосуванням програми FullProf [7].

Дослідження оптичних властивостей плівок  $\text{ZnSe}$  і  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  за довжин хвиль 200–1100 нм проводили на спектрофотометрі Lambda 25 (Perkin-Elmer). Сигнал для порівняння проходив через ідентичні з досліджуваними плівками.

Морфологію поверхні плівок  $\text{ZnSe}$  і  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  досліджували за допомогою растрового мікроскопа РЕМ-106И з системою мікроаналізу.

Тривимірні дослідження морфології поверхонь плівок  $\text{ZnSe}$  і  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  проводили за допомогою атомно-силового скануючого зондового мікроскопа (АСМ) Solver P47 PRO (NT-MDT). АСМ дослідження проводили напівконтактним і контактним методами з частотою сканування 1 Гц, з використанням кремнієвого зонду типу NSG 10 А з радіусом кривизни вістря 10 нм. Усі дослідження проводили на повітрі. Обробка експериментальних даних і розрахунок параметрів морфології поверхні проводили за допомогою програмного пакета Image Analysis 2 (NT-MDT).

Проведеним рентгенофазовим аналізом зразків плівок  $\text{ZnSe}$  і  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  (рис. 1) визначено фази сполук  $\text{ZnSe}$  і твердого розчину  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  у кубічній модифікації (структурний тип  $\text{ZnS}$ ).

Визначений параметр елементарної комірки фази  $\text{ZnSe}$  становить  $a = 0,56532(3)$  нм (літературне значення для  $\text{ZnSe}$   $a = 0,5660$  нм [8]). Параметр елементарної комірки фази  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  становить  $a = 0,55774(4)$  нм, що є проміжним значенням між параметрами комірок сполук  $\text{ZnSe}$  і  $\text{ZnS}$  (літературне значення для  $\text{ZnS}$   $a = 0,5400$  нм [9]), що є характерним для твердого розчину.

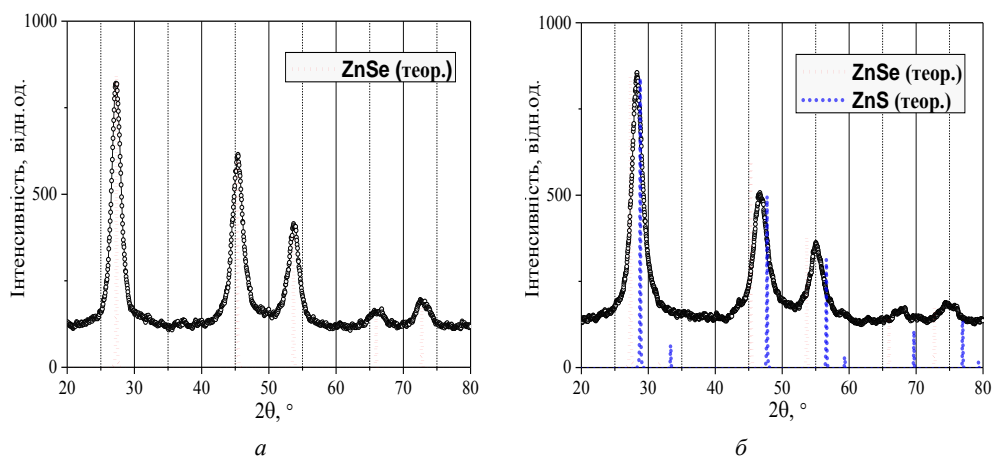


Рис. 1. Експериментальні профілі дифрактограм плівок  $\text{ZnSe}$  (а) і  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  (б)  
Fig. 1. Experimental profiles of diffractograms of  $\text{ZnSe}$  (a) and  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  (b) films

Досліджено оптичні спектри світлопропускання  $T(\lambda)$  плівок ZnSe і  $ZnS_xSe_{1-x}$  для довжин хвиль від 200 до 1100 нм (рис. 2). Для плівок ZnSe, за довжин хвиль, більших за 400 нм, бачимо стрибок у світлопропусканні від 0 до 60 %. Для плівок  $ZnS_xSe_{1-x}$  характер зміни пропускання є дещо іншим, ніж для плівок ZnSe. У випадках  $ZnS_xSe_{1-x}$  зростання світлопропускання починається за дещо менших довжинах хвиль, ніж чистого ZnSe (10 хв), а за подальшого осадження (20–40 хв) стрибок світлопропускання зміщується в бік ZnSe, що може свідчити про збільшення кількості атомів селену в плівці  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Спектральні залежності поглинання плівок ZnSe і  $ZnS_xSe_{1-x}$  у координатах  $(\alpha \cdot hv)^2 - hv$  демонструють наявність країв фундаментального поглинання. Проведено екстраполяцію лінійних ділянок кривих  $(\alpha \cdot hv)^2$  до перетину з віссю енергій та визначено оптичну ширину забороненої зони плівок, які є локалізовані в областях 2,58–2,63 еВ для плівок ZnSe та 2,70–3,06 еВ – для  $ZnS_xSe_{1-x}$ , що відповідає літературним даним для плівок цинк селеніду і твердого розчину  $ZnS_xSe_{1-x}$ , осаджених хімічними методами [10–12].

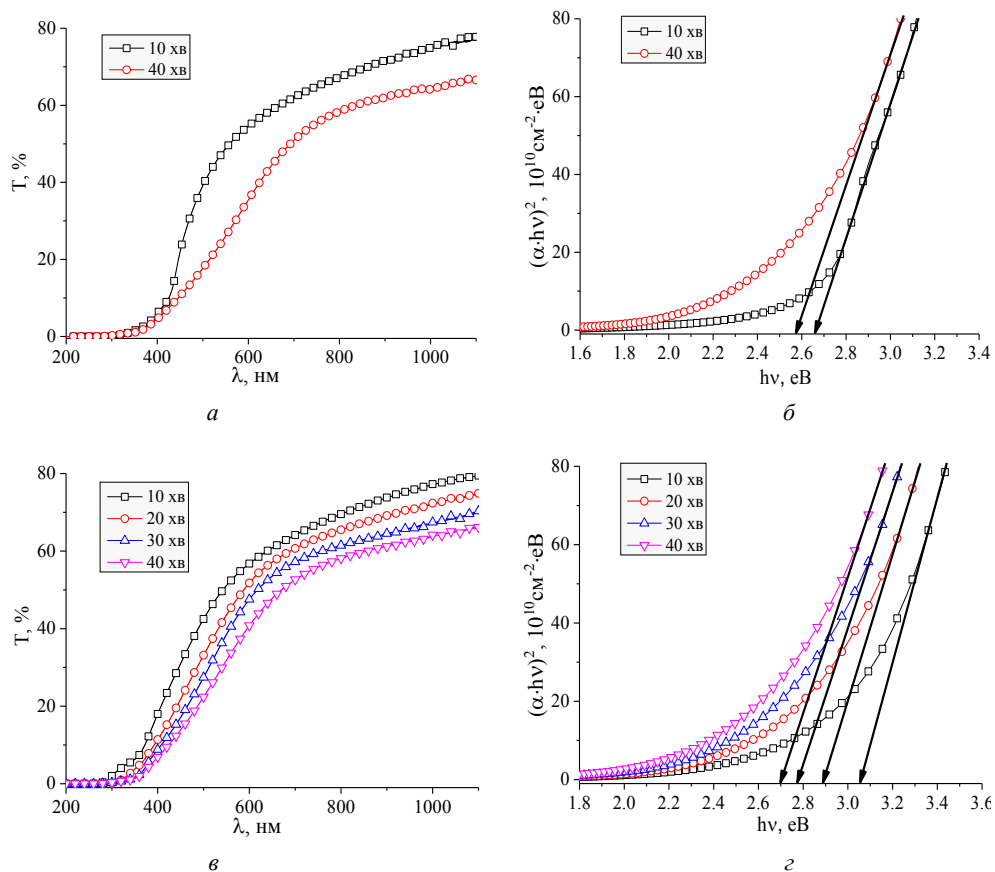


Рис. 2. Спектри оптичного пропускання ( $T$ , %) та залежність  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$  плівок ZnSe (а, б) і  $ZnS_xSe_{1-x}$  (в, г) за різних тривалостей осадження  
 Fig. 2. Optical transmission spectra ( $T$ , %) and the  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$  dependence of ZnSe (а, б) and  $ZnS_xSe_{1-x}$  (в, г) films at different deposition duration

Дослідження морфології поверхонь плівок ZnSe (рис. 3) показують, що вони є однорідними та повністю покривають поверхню підкладки. На поверхнях плівок ZnSe простежуємо утворення сферичних частинок. Під час осадження 10 хв бачимо, що плівка ZnSe є гладкою та щільно упакованою сферичними частинками (рис 3, *a*). За збільшення часу осадження до 40 хв відбувається подальше наростання на поверхню плівки ZnSe частинок більших розмірів, унаслідок цього гладкість плівки зменшується (рис. 3, *б*). Мікрофотографії плівок  $ZnS_xSe_{1-x}$  показано на рис. 4, з яких бачимо, що характер морфології поверхні є подібним, як і в плівках ZnSe.

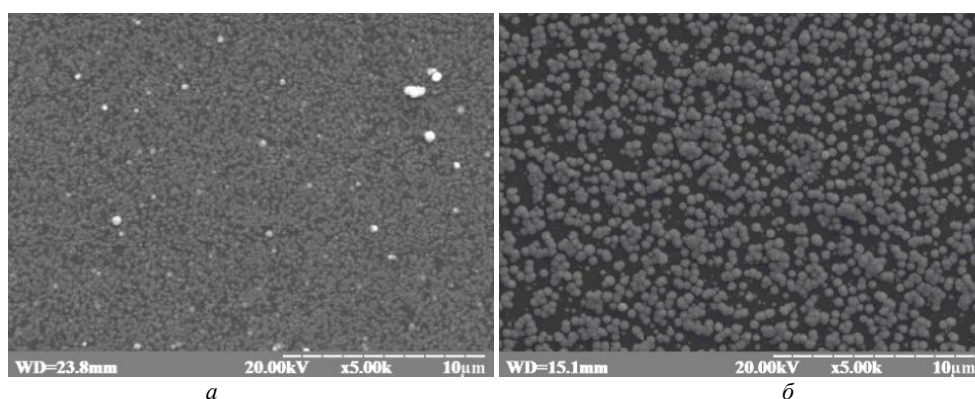


Рис. 3. Морфологія поверхні плівок ZnSe за різних тривалостей осадження (*a* – 10 хв; *б* – 40 хв)  
Fig. 3. Surface morphology of ZnSe films at different deposition duration (*a* – 10 min, *б* – 40 min)

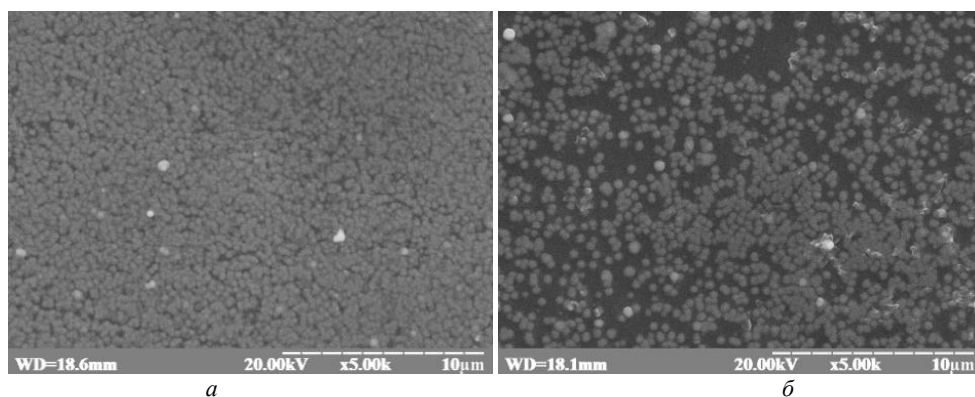


Рис. 4. Морфологія поверхні плівок  $ZnS_xSe_{1-x}$  за різних тривалостей осадження (*a* – 10 хв; *б* – 40 хв)  
Fig. 4. Surface morphology of  $ZnS_xSe_{1-x}$  films at different deposition duration (*a* – 10 min, *б* – 40 min)

У табл. 1 наведено результати мікроаналізу плівок ZnSe і  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Плівки ZnSe мають атомний склад, близький до стехіометричного, з незначним надлишком атомів селену протягом усього часу осадження. Плівки  $ZnS_xSe_{1-x}$  практично наполовину складаються з атомів цинку та наполовину з суміші атомів сульфуру та селену, що закономірно для твердого розчину, з незначним надлишком атомів халькогенідів. Під час осадження 10 хв простежується більший атомний вміст сульфуру, ніж селену, тоді як наприкінці процесу осадження (40 хв) атомний вміст селену є вищим.

Результати мікроаналізу морфології поверхонь плівок ZnSe і ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>

Таблиця 1

Table 1

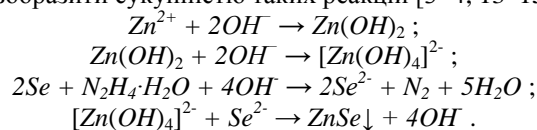
Results of microanalysis of the ZnSe and ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> films surface morphology

Поверхня плівки	Тривалість осадження	Елемент	Вагові %	Атомні %
ZnSe	10	Zn	42,39	47,05
		Se	57,61	52,95
ZnSe	40	Zn	43,80	48,49
		Se	56,20	51,51
ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	10	Zn	54,53	46,61
		S	20,58	35,80
		Se	24,88	17,59
ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	20	Zn	52,85	46,23
		S	18,51	33,02
		Se	28,63	20,75
ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	30	Zn	51,63	46,52
		S	15,97	29,32
		Se	32,40	24,16
ZnS <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	40	Zn	51,08	48,19
		S	11,95	22,95
		Se	36,97	28,86

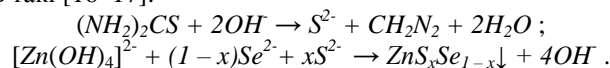
Аналіз морфології поверхні плівок, отриманих на АСМ, і розрахункові гістограми висот кристалічних зерен над поверхнею плівок (рис. 5, 6) допомагає стверджувати, що час осадження впливає на структуру поверхні плівок ZnSe і ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Плівки, осаджені впродовж 10 хв, є з мінімальною шорховатістю, тому що вони упаковані кристалічними зернами малих розмірів, основна кількість з яких має розмір ~120–150 нм, тобто мають найбільш щільну упаковку. Висоти зерна є найбільшими на загальній поверхні плівок, осаджених впродовж 40 хв (~270 нм для плівок ZnSe і ~480 нм для плівок ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>), а самі зерна мають форму, близьку до сферичної.

Проведені експериментальні дослідження підтвердили високу ефективність використання методу хімічного осадження для отримання плівок ZnSe і ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Утворені плівки є однофазними та не містять домішок.

Процес хімічного осадження плівок ZnSe в лужному середовищі натрій гідроксиду можна зобразити сукупністю таких реакцій [3–4, 13–15]:



У випадку осадження плівок ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> замість останньої реакції переважатимуть такі [16–17]:



Також можливим є формування в робочому розчині комплексу ZnSe·N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, що простежувалось у працях [18–19], проте в плівках, отриманих у цій праці, рентгенофазовим аналізом, його виявлено не було.

З особливості морфологій поверхні плівок, а саме наявності на поверхні плівок ZnSe і ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> сферичних зерен, та зміни їхніх розмірів та кількості в процесі

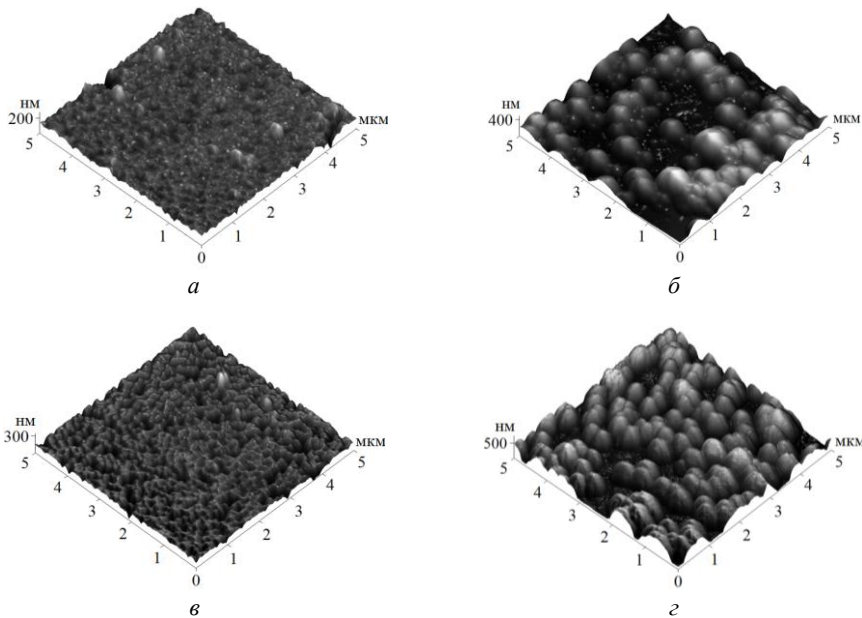


Рис. 5. Три-вимірні АСМ-мікрофотографії поверхні плівок ZnSe ( $a$  – 10 хв,  $b$  – 40 хв) і  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $c$  – 10 хв,  $d$  – 40 хв) при різних тривалостях осадження  
Fig. 5. Three-dimensional AFM-microphotographs of ZnSe ( $a$  – 10 min,  $b$  – 40 min) and  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $c$  – 10 min,  $d$  – 40 min) films surface at different deposition duration

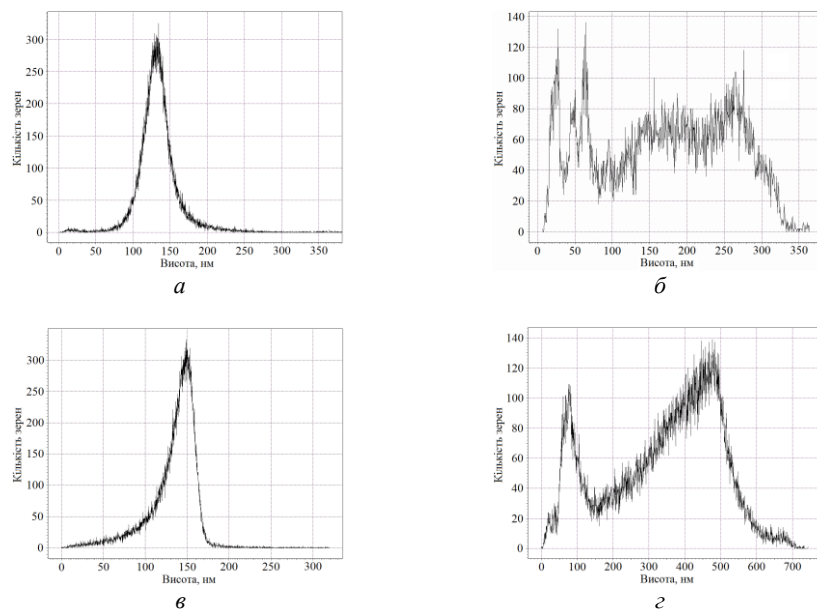


Рис. 6. Розраховані гістограми висот кристалічних зерен плівок ZnSe ( $a$  – 10 хв,  $b$  – 40 хв) і  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $c$  – 10 хв,  $d$  – 40 хв) при різних тривалостях осадження  
Fig. 6. Calculated histograms of heights of crystalline grains of ZnSe ( $a$  – 10 min,  $b$  – 40 min) and  $ZnS_xSe_{1-x}$  ( $c$  – 10 min,  $d$  – 40 min) films at different deposition duration

осадження можна запропонувати такий шлях утворення і росту плівок в досліджуваній системі:

1. На початку відбувається поява частинок продукту реакції по всьому об'єму робочого розчину.

2. Частинки седиментують на поверхню підкладки, що занурена у робочий розчин, внаслідок чого йде утворення і ріст плівки.

3. Зі збільшенням тривалості осадження, зерна, що осідають, мають більший розмір. Унаслідок цього зменшується ступінь заповнення простору поверхні плівки матеріалом речовини, збільшується кількість порожнин і шороховатість плівки.

Сферичну форму частинок продукту можна пояснити симетричністю комплексу  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , який може взаємодіяти з халькогенами рівномірно у всіх напрямках.

Більший атомний вміст Сульфуру на початку осадження і більший Селену – в кінці для плівок  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  можна пояснити тим, що сульфурвмісний реагент при осадженні швидше вступає в реакцію та першим виснажується, ніж селен.

Отже, у цій праці показано можливість використання методу хімічного осадження для отримання однофазних плівок з  $\text{ZnSe}$  і  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Керуючи параметрами процесу, зокрема тривалістю осадження, можна отримати покриття з наперед заданими властивостями. Отримані таким способом плівки  $\text{ZnSe}$  і  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  за своїми характеристиками не поступаються аналогічним плівкам, отриманим іншими методами.

Цю працю виконано в межах проекту “Тонкоплівкові напівпровідникові матеріали для фоточутливих елементів сонячних батарей” (Реєстраційний номер № 0117U004455).

- 
1. Liu J., Wei A., Zhuang M. et al. Investigation of the  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  thin films prepared by chemical bath deposition // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2013. Vol. 24. No. 4. P. 1348–1353. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0932-1>
  2. Agawane G. L., Shin S. W., Vanalakar S. A. et al. Non-toxic novel route synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  thin films with tunable band gap characteristics // Mater. Res. Bull. 2014. Vol. 55. P. 106–113. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.002>
  3. Pawar S. M., Pawar B. S., Kim J. H. et al. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metaloxide thin films // Curr. Appl. Phys. 2011. Vol. 11. P. 117–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.07.007>
  4. Sozanskyi M. A., Shapoval P. Yo., Chaykivska R. T. et al. Hydrochemical synthesis of zinc selenide ( $\text{ZnSe}$ ) films in the presence of sodium hydroxide and their properties // Visnyk of Lviv Polytechnic National University. Ser. Chem., Materials Technology and their Application. 2016. No. 841. P. 36–42 (in Ukrainian).
  5. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows. Berlin, 1999.
  6. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65–71. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
  7. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the Program FULLPROF // Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter, 2001. Vol. 26. P. 12–19.

8. *Leute V., Plate H.* The Phase diagram of the Semiconductor Alloy  $Zn_kHg_{(1-k)}Se_LTe_{(1-L)}$  // *Ber. Bunsen-Ges.* 1989. Vol. 93. P. 757–763.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930704>
9. *Andreev A. A., Bulanyi M. F., Golikov S. A.* et al. Synthesis and Some Properties of Single Crystals of the  $Zn_xGd_{1-x}S$  and  $ZnS_ySe_{1-y}$  Solid Solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1995. Vol. 40. P. 1039–1042.
10. *Sofronov D. S., Sofronova O. M., Kostenyukova E. I.* et al. Synthesis of ZnSe Films by Hydrochemical Sedimentation Method // *J. Nano- Electron. Phys.* 2014. Vol. 6. No. 1. P. 01016-1–01016-4.
11. *Deshmukh L. P., Pingale P. C., Kamble S. S.* et al. Role of reducing environment in the chemical growth of zinc selenide thin films // *Mater Lett.* 2013. Vol. 92. P. 308–312.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.098>
12. *Sadekar K., Ghule A., Sharma R.* Bandgap engineering by substitution of S by Se in nanostructured  $ZnS_{1-x}Se_x$  thin films grown by soft chemical route for nontoxic optoelectronic device applications // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 5525–5531.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>
13. *House J. E.* Inorganic chemistry. Elsevier Inc. 2008. 850 p.
14. *Jong-Yeob K., Mee Rahn K., Sun-Young P.* Hydrothermal growth control of  $ZnSe \cdot N_2H_4$  nanobelts // *Cryst. Eng. Comm.* 2010. Vol. 12. P. 1803–1808.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/b920023a>
15. *Sozanskiy M.A.* Synthesis of zinc sulfide and zinc selenide films and the structures on their base: Dis. Cand. Chem Sciences: 02.00.01. Lviv, 2017. 146 p. (in Ukrainian)
16. *Tec-Yam S., Rojas J., Rejon V.* et al. High quality antireflective ZnS thin films prepared by chemical bath deposition // *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136, No. 2–3. P. 386–393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.063>
17. *Liu J., Wei A., Zhuang M.* Investigation of the  $ZnS_xSe_{1-x}$  thin films prepared by chemical bath deposition // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2013. Vol. 24. No. 4. P. 1348–1353.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0932-1>
18. *Ni Y., Zhang L., Zhang L.* et al. Synthesis, conversion and comparison of the photocatalytic and electrochemical properties of  $ZnSe \cdot N_2H_4$  and ZnSe microrods // *Cryst. Res. Technol.* 2008. Vol. 43. No. 10. P. 1030–1035. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.200711176>
19. *Senthilkumar K., Kalaivani T., Kanagesan S.* et al. Synthesis and characterization studies of ZnSe quantum dots // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2012. Vol. 23. No. 11. P. 2048–2052. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0701-1>

#### INFLUENCE OF DEPOSITION DURATION ON PROPERTIES OF $ZnSe$ AND $ZnS_xSe_{1-x}$ FILMS

**M. Sozanskiy\*, R. Chaykivska, P. Shapoval, Io. Yatchyshyn, N. Vytrykush**

*National University "Lviv Polytechnic",  
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine  
e-mail: martyn.a.sozanskiy@lpnu.ua*

ZnSe films and  $ZnS_xSe_{1-x}$  film substitutional solid solutions have been obtained on glass substrates by chemical deposition. For this purpose, freshly prepared solutions of zinc chloride, sodium hydroxide, hydrazine hydrate, thiourea and elemental selenium have been used.



X-ray phase analysis of films has been made. It showed that the coatings were single-phase and consisted of ZnSe or  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  phases in the sphalerite structure and did not contain impurities. Structure analysis showed that unit cell parameter of ZnSe phase was  $a = 0.56532(3)$  nm and of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  phase –  $a = 0.55774(4)$  nm.

Optical and morphological properties as well as elemental composition of ZnSe and  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  films have been studied depending on the duration of deposition. All samples have a jump in light transmission at the region of 350–400 nm. It is shown that an increase in synthesis time from 10 to 40 min reduces optical band gap from 2.63 to 2.58 eV for ZnSe films and from 3.06 to 2.70 eV for  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  films.

The study of morphology of ZnSe films surfaces shows that they are homogeneous and cover the substrate surface completely. The formation of spherical particles is visible on the surfaces of ZnSe films. At deposition duration of 10 min the ZnSe film is smooth and densely packed with spherical particles. With an increase in deposition duration of up to 40 mins, further growth of larger particles on the surface of a ZnSe film occurs. Surface morphology of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  films looks the same as that of ZnSe films. It has been established by three-dimensional morphology of films that at the beginning they were packed with spherical particles of approximately the same small size (~120–150 nm). At the end of deposition, the size of particles increased to ~300 nm for ZnSe films and ~500 nm for  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  films.

The elemental composition of ZnSe films varies insignificantly and has almost stoichiometric composition ( $\text{Zn}_{47.05}\text{Se}_{52.95}$  at 10 min and  $\text{Zn}_{48.49}\text{Se}_{51.51}$  at 40 min). The elemental composition of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  varies from  $\text{Zn}_{46.61}\text{S}_{35.80}\text{Se}_{17.59}$  to  $\text{Zn}_{48.19}\text{S}_{22.95}\text{Se}_{28.86}$  during deposition from 10 to 40 min. The experimental studies have confirmed high efficiency of chemical deposition method for the production of ZnSe and  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  films.

*Keywords:* semiconductor films, zinc selenide, solid solution, morphology of thin films, optical spectroscopy.

Стаття надійшла до редколегії 11.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018