

СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Мухаммед Абид Аль Карим

УДК 538.975 (043.3)

**СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛНЕЧНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ZnO И AlN**

01.04.01 – физика приборов, элементов и систем

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Погребняк А. Д.

доктор физико – математических наук,
профессор

Сумы 2012

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| РАЗДЕЛ 1 СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO , AlN И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ZnO/Si (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) | 12 |
| 1.1. Основные физические свойства оксида цинка..... | 12 |
| 1.1.1. Кристаллическая структура оксида цинка..... | 12 |
| 1.1.2. Параметры решетки ZnO..... | 14 |
| 1.1.3. Зонная структура ZnO..... | 16 |
| 1.1.4. Наноструктуры, на основе оксида цинка..... | 18 |
| 1.2. Физические свойства нитрида алюминия..... | 20 |
| 1.2.1. Пьезоэлектрические материалы..... | 26 |
| 1.3. Методы нанесения пленок оксида цинка и нитрида алюминия..... | 27 |
| 1.3.1. Структурные, электрические и оптические характеристики пленок ZnO и ZnO:Al..... | 27 |
| 1.4. Механизмы зарядопереноса через ГП..... | 29 |
| Выводы к разделу 1..... | 33 |
| РАЗДЕЛ 2 МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ | 35 |
| 2.1. Методы получения и отжиг пленок ZnO и ZnO:Al..... | 35 |
| 2.1.1. CVD-метод..... | 35 |
| 2.1.2. Золь-гель-метод..... | 38 |
| 2.1.3. Магнетронное распыление..... | 41 |
| 2.1.4. Осаждение тонких пленок оксида цинка с примесью алюминия ZnO:Al..... | 42 |
| 2.2. Методы исследования структуры пленок..... | 44 |
| 2.2.1. Исследование топографии поверхности конденсатов..... | 44 |
| 2.2.2. Исследование фазового состава пленок..... | 44 |
| 2.2.3. Метод определения толщины конденсатов..... | 49 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.4. Исследование оптических свойств пленок..... | 49 |
| 2.3. Препарирование солнечных фотоэлементов..... | 50 |
| 2.3.1. Методы изучения электрических свойств пленок и гетеросистем на их основе..... | 51 |
| 2.3.2. Расчет основных характеристик солнечных фотоэлементов..... | 52 |
| 2.4. Моделирующая программа SCAPS-1D..... | 55 |
| Выводы к разделу 2..... | 58 |
| РАЗДЕЛ 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ZnO (ZnO: Al) И AlN..... | 60 |
| 3.1. Морфология поверхности..... | 60 |
| 3.1.1. Морфология поверхности беспримесных пленок оксида цинка..... | 60 |
| 3.1.2. Морфология поверхности легированных пленок ZnO:Al..... | 64 |
| 3.1.3. Влияние примеси алюминия и быстрой фототермической обработки на структуру и свойства нанокристаллических пленок ZnO..... | 65 |
| 3.1.4. Морфология поверхности пленок нитрида алюминия | 67 |
| 3.2. Структурные исследования..... | 69 |
| 3.2.1. Кристаллическая структура свежесоздаваемых пленок ZnO..... | 69 |
| 3.2.2. Влияние времени осаждения на кристаллическую структуру..... | 75 |
| 3.2.3. Влияние температуры подложки на кристаллическую структуру пленок..... | 77 |
| 3.2.4. Влияние скорости воздушного потока на кристаллическую структуру конденсатов..... | 81 |
| 3.2.5. Влияние условий осаждения на толщину пленок оксида цинка..... | 81 |
| 3.2.6. Влияние примеси алюминия на структурные свойства пленок оксида цинка, осажденных методом CVD..... | 83 |
| 3.2.7. Влияние примеси алюминия на структурные свойства пленок оксида цинка, осажденных золь-гель-методом..... | 87 |
| 3.2.8. Структурные свойства пленок оксида цинка, легированного алюминием, полученного методом магнетронного распыления..... | 88 |
| 3.3. Оптические и электрофизические свойства пленок ZnO (ZnO:Al) | 92 |

| | |
|---|------------|
| 3.4. Электрофизические свойства пленок оксида цинка (ZnO:Al) и AlN..... | 99 |
| 3.4.1. Влияние температуры подложки на электрофизические свойства пленок оксида цинка..... | 99 |
| 3.4.2. Электрофизические свойства пленок ZnO:Al, нанесенных методом магнетронного распыления..... | 101 |
| 3.4.3. Электрические свойства солнечных элементов со слоем ZnO..... | 102 |
| 3.4.4. Электрофизические свойства пленок нитрида алюминия..... | 104 |
| Выводы к разделу 3..... | 105 |
| РАЗДЕЛ 4 МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ..... | 107 |
| 4.1. Выбор исходных параметров..... | 107 |
| 4.2. Моделирование характеристик солнечных элементов на основе n-ZnO /p- Si..... | 108 |
| 4.2.1. Влияние рабочей температуры..... | 108 |
| 4.2.2. Влияние толщины поглощающего слоя p-Si..... | 110 |
| 4.2.3. Влияние толщины оконного слоя n-ZnO..... | 112 |
| 4.2.4. Влияние концентрации примеси в слое | 114 |
| 4.3. Моделирование солнечных элементов на основе ZnO/CdS/CIGS..... | 118 |
| 4.4. Результаты и анализ моделированного солнечного элемента n-ZnO/CdS/p-Si..... | 124 |
| 4.5. Анализ результатов моделирования параметров солнечного элемента ZnO/CdS/p-Si..... | 130 |
| Выводы к разделу 4..... | 132 |
| ВЫВОДЫ..... | 133 |
| ПРИМЕЧАНИЯ..... | 135 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 136 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

| | |
|--|--|
| ВАХ – вольт-амперная характеристика; | N_D – концентрация донорной примеси; |
| ГП – гетеропереход; | N_A – концентрация акцепторной примеси; |
| АСМ – атомно-силовой микроскоп; | E_g – ширина запрещенной зоны; ; |
| РОР – Резерфордское обратное рассеяние; | J_{drift} – дрейфовый ток; |
| ЭЛП – метод электронно-лучевой плавки; | I, j – сила и плотность тока; |
| ОКР – область когерентного рассеивания; | I_{diff} – ток диффузии; |
| РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; | I_0 – ток насыщения; |
| СЕ – солнечный элемент; | I_L – вырабатываемый фототок; |
| РЭМ – растровая электронная микроскопия; | α_0 – коэффициент линейного расширения материала; |
| СТМ – сканирующий туннельный микроскоп; | α_l – коэффициент поглощения света; |
| ЭДС – энергодисперсионный спектрометр; | θ – угол скольжения |
| A – площадь образца (см^2); | θ_i – угол первого пика; |
| T – температура; | CVD – химическое осаждение; |
| $PCVD$ – температура плавления; | μ – коэффициент линейного ослабления образца; |
| $MSPLD$ – физическое осаждение; | A_i – атомный вес; |
| D – диаметр зерна (кристаллита); | A – коэффициент идеальности ВАХ; |
| | R_H – коэффициент Холла; |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Оксид цинка представляет значительный интерес исследователей в связи с возможностью прикладного использования [1-4]. Этот материал имеет высокую радиационную, химическую и термическую стойкость и в перспективе может широко использоваться при создании элементов прозрачной электроники [5]. Благодаря соединению уникальных оптических, электрических и пьезоэлектрических свойств [6-8], ZnO может применяться в газовых сенсорах, устройствах генерации поверхностных акустических волн, фотонных кристаллах, фотодиодах [9]. Кроме того, оксид цинка является перспективным катодолюминофором [10-12]. В связи с широкой запрещенной зоной полупроводники ZnO ($E_g = 3,37$ эВ) и AlN ($E_g = 6,20$ эВ) можно использовать в качестве детекторного материала для регистрации ультрафиолетового излучения [13-14]. На основе этих материалов возможно также создание эффективных светоизлучающих (LEDs) и лазерных диодов. Относительно небольшое несоответствие постоянных решетки ZnO и AlN (4,4 %) позволяет изготавливать на их основе гетеропереходы со свойствами, близкими к идеальным [15-18]. Пленки ZnO и AlN также привлекают внимание исследователей как оконные, антиотражающие, защитные и токосъемные слои дешевых солнечных элементов (СЭ) большой площади [19-20].

При создании фотодетекторов и СЭ особенный интерес представляют гетеропереходы $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ и $n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-Si}$ [21-22]. Это связано с широкой областью фоточувствительности таких структур ($\lambda = 560\text{--}2000$ нм), их низкой стоимостью и доступностью материалов гетеропары. Однако КПД таких структур пока что не превышает 8 % [23]. Повышение эффективности СЭ возможно как путем оптимизации свойств отдельных слоев, так и конструкции фотопреобразователя в целом. Сегодня это осуществляют путем моделирования параметров СЭ с использованием существующего программного обеспечения. Для реалистического моделирования электрических характеристик (на постоянном и переменном токах) тонкопленочных СЭ с гетеропереходами в

наше время существует несколько программ (AMPS-1D, SCAPS-1D, PC-1D, ASA и AFORS-HET) [24-26], но наиболее разработанной и удобной для использования можно считать программу SCAPS-1D [27]. Эта программа позволяет рассчитывать основные характеристики СЭ (КПД (η), фактор заполнения вольт-амперной характеристики (ВАХ) (FF), ток короткого замыкания (J_{sc}) и напряжение холостого хода (V_{oc}) при максимальном учете как индивидуальных характеристик полупроводниковых слоев, входящих в состав фотоэлементов, так и совершенства границы раздела гетеропереходов [28].

Для получения тонких слоев соединений ZnO и AlN сегодня широко используются такие методы, как магнетронное распыление, химическое осаждение с паровой фазы (CVD) и золь-гель-методы [29]. Однако свойства поликристаллических пленок широкозонных полупроводниковых соединений, нанесенных этими методами, в настоящее время исследованы недостаточно, что тормозит процесс их практического использования в реальных приборах и элементах.

Таким образом, проблемы, связанные с разработкой физических основ управления структурно чувствительными свойствами слоев фотоактивных приборов микроэлектроники на основе конденсатов ZnO и AlN, оптимизацией их структурных, электрофизических и оптических характеристик, основных характеристик СЭ на основе этих соединений, являются актуальными.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена в рамках госбюджетных НИР № 0107U001292 (2007-2009 гг) «Исследование электрофизических, оптических, структурных характеристик тонких пленок и многослойных структур на основе соединений A_2B_6 и их твердых растворов» и 0110U001151 (2010-2012 гг) «Получение и исследование пленок теллурида кадмия и твердых растворов на его основе для солнечных элементов и детекторов излучения». Соискатель принимал участие в проведении этих НИР в качестве исполнителя научных исследований.

Цель и задачи исследований. Цель данной работы состоит в получении общих закономерностей формирования свойств и структуры покрытий для солнечных элементов из ZnO и оптических, электрических свойств для покрытий из AlN, полученных методами CVD, золь-гель, магнетронным распылением, в зависимости от условий и параметров осаждения (получения).

Для реализации данной цели были поставлены следующие задачи:

- изучить влияние физических параметров получения пленок ZnO, таких как температура осаждения и отжига, время осаждения, скорость потоков газов, и положения образцов в ростовой камере на свойства и структуру конденсатов полученных методом CVD;

- определить физические характеристики пленок ZnO и ZnO:Al полученных с помощью золь-гель технологии, при изменении площади и концентрации алюминия в пленках, а так же условий процесса отжига;

- исследовать морфологию поверхности и структурные свойства пленок нитрида алюминия, приготовленных методом магнетронного распыления;

- исследовать электрофизические свойства конденсатов нитрида алюминия, такие как частотно-емкостная зависимость, зависимость тангенса диэлектрических потерь от частоты, и т.д.;

- установить оптимальные параметры солнечных элементов на основе гетероструктуры ZnO/*p*-Si;

- смоделировать вольт-амперные характеристики и квантовый выход СЭ в зависимости от концентрации примесей, толщины абсорбирующего *p*-Si слоя, температуры, а так же от толщины абсорбирующего слоя ZnO.

Объект исследования – физические процессы и явления, структурные характеристики оксидных и нитридных пленочных материалов для СЭ; оптимизация их структурных и оптических свойств с целью получения высокоэффективных фотоэлементов на их основе.

Предмет исследований – структурные, субструктурные, оптические и электрофизические свойства микроструктурированных пленок ZnO и AlN,

гетероструктуры $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$, полученные разными методами.

Методы исследования: растровая электронная микроскопия, рентгено-структурный анализ, атомно-силовая микроскопия, спектрофотометрические и частотно-емкостные исследования электрофизических характеристик солнечных элементов, моделирование с использованием программы (SCAPS).

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые показано, что при увеличении концентрации Al до 8 % в пленке ZnO формируется композит, состоящий из нанокристаллитов ZnO и Al

2. Определено, что при увеличении температуры подложки при осаждении пленок ZnO от 623 до 773 К с помощью метода CVD размеры зерна увеличиваются, что связано с изменением характера механизма роста пленок от послойного к столбчатому.

3. Показано, что в пленках ZnO:Al коэффициент пропускания уменьшается с уменьшением длины волны от 900 до 350 нм и возрастает с увеличением концентрации примеси Al до 8% при одинаковой температуре осаждения, что дает возможность использовать пленки ZnO с разной концентрацией примеси алюминия в оптоэлектронике.

4. Впервые получены вольт-амперные характеристики, квантовый выход гетеросистем $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ с разной концентрацией примеси в $p\text{-Si}$ и $n\text{-ZnO}$ разной толщиной абсорбирующего (поглощающего) слоя в гетеропереходах $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$. Показано, что повышение КПД наблюдается при достижении толщины поглощающего слоя в 600 нм.

5. Установлено влияние физико-технологических режимов получения оксидных и нитридных материалов на морфологию поверхности, значения емкости, их микротвердость.

Личный вклад соискателя

Состоит в самостоятельном поиске и анализе литературных источников по теме диссертации. Постановка цели и задачи работы, выбор методов нанесения

покрытий (пленок) и методов их исследования а также обсуждение полученных результатов проводились совместно с научным руководителем проф. А.Д. Погребняком. Работы [186, 189, 191, 192] подготовил диссертант лично.

Основные результаты диссертационной работы получены диссертантом самостоятельно и в соавторстве с коллегами. Непосредственно диссертантом разными методами были получены пленки (покрытия) из ZnO и ZnO:Al, результаты моделирования вольт-амперных характеристик гетероструктур для солнечных элементов *n*-ZnO/*p*-Si. Также были проведены оптические исследования, электронная растровая микроскопия, интерпретация всех полученных результатов диссертационной работы.

Автор подготовил следующие тексты: статей - 11, докладов - 1, тезисов докладов - 7. Статьи и доклады [178-197] написаны им в соавторстве.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертации доложены на таких конференциях: VII Национальной конференции "Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов" РСНЭ-НБИК-2009 (Москва, Российская Федерация, 2009 г.), Научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов факультета электроники и информационных технологий (Сумы, Украина, 2009, 2010 гг.), II-м Научном семинаре „Современные проблемы наноэлектроники” (Сумы, Украина, 2011 г.), ФЭЕ-2011 (Сумы, Украина), 7th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation", NEET-2011 (Закопане, Польша, 2011 г.), 1st International Conference "Nanomaterials, Applications & Properties" NAP-2011 (Алушта, Украина, 2011 г.), научно-технической конференции ФЭЕ-2011 (Сумы, Украина, 2011).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 15 публикациях, из них: 10 статей в специализированных научных журналах [178,179,187, 188, 189, 190,191, 192, 193,194], 5 публикаций в материалах трудов конференций и тезисов докладов на научных конференциях [180, 181, 182, 184, 185].

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 4 разделов, общих выводов и списка литературных ссылок. Диссертация изложена на 154 страницах, содержит 77 рисунков и 24 таблицы. Список использованных источников состоит из 197 наименований.

РАЗДЕЛ 1

СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO, AlN И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ ZnO/Si (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В данном разделе рассмотрены основные оптические и электрические свойства полупроводниковых соединений ZnO и AlN, роль поверхности, а также основные комбинации, используемые при изготовлении солнечных элементов, составляющие солнечного элемента, имеющего переход *n*-типа и *p*-типа проводимости, характеристики тока и напряжения, коэффициент полезного действия (КПД) солнечного элемента (СЭ) и основные факторы, влияющие на КПД СЭ.

1.1. Основные физические свойства оксида цинка

1.1.1. Кристаллическая структура оксида цинка. Оксид цинка ZnO – это кристаллический материал [18,29-31], являющийся прямозонным полупроводником *n*-типа входящий в группу соединений A_2B_6 его ширина запрещенной зоны при 300 К составляет ~3,3 эВ [18, 32]. ZnO вызывает значительный интерес для разнообразных прикладных применений. Текстурированные пленки ZnO могут быть использованы в качестве высокоэффективных электронных автоэммиттеров. Кроме того, этот материал является перспективным катодолюминофором. Благодаря значительной энергии связи экситонов (60 мэВ) можно надеяться на достижение эффективной лазерной генерации при комнатной температуре. Следует ожидать образование эффективных светоизлучающих и лазерных диодов на основе оксида цинка. Благодаря ширине запрещенной зоны, ZnO можно использовать для регистрации ультрафиолетового излучения (320-400 нм).

Данный материал обладает уникальными электрофизическими свойствами, и в связи с этим имеет большой потенциал применения при создании оптико-электронных устройств – солнечных батарей и

жидкокристаллических дисплеев, фотодиодов и др. электронных устройств, в связи с высокой проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра [18]. Цвет ZnO в зависимости от отклонения от стехиометрии и наличия различных примесей меняется от белого до желто-зеленого. Плотность соединения составляет $(5,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,001)$ кг/м³ [5, 33]. Оксид цинка достаточно летуч, $T_{\text{возг}}=2073$ К, при этом заметная летучесть ZnO наблюдается уже при температурах порядка 1173 К [19, 34].

Элементарная ячейка ZnO состоит из комбинации двух видов атомов: цинка (Zn) и кислорода (O) [6, 7, 20, 35]. Атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. Оксид цинка обладает рекордно высокой среди бинарных полупроводников энергией связи экситонов ~ 60 мэВ по сравнению с 26 мэВ для GaN, 22 мэВ – для ZnSe и 4,2 мэВ – для GaAs [22, 39]. Спектры люминесценции оксида цинка при оптическом и катодном возбуждении имеют две характерные полосы излучения – узкую полосу в УФ-области ($\lambda \sim 380$ нм, $\Delta\lambda \sim 15$ нм), обусловленную прямой рекомбинацией экситонов, и широкую полосу в видимой области ($\lambda \sim 500$ нм, $\Delta\lambda \sim 100$ нм) [40]. Полосу излучения в видимой области связывают с наличием в запрещенной зоне донорных или акцепторных уровней, которые обусловлены собственными дефектами или примесями (роль дефектов могут играть вакансии кислорода, междоузельные атомы цинка и другие локальные дефекты решетки). Оксид цинка встречается в природе в виде минерала цинкита. Его получают обжигом цинкового концентрата, последующей продувкой его воздухом при температуре 1473 К и улавливанием пылевидного оксида цинка в специальных фильтрах, а также сжиганием цинка на воздухе или прокаливанием гидроксида, нитрата или оксалата цинка [24, 33, 41]. Оксид цинка обладает амфотерными свойствами, вследствие чего растворяется в кислотах и щелочах, взаимодействует с растворами солей с образованием простых или двойных гидрокселей. При сплавлении ZnO с основаниями и с большинством оксидов металлов образуются цинкаты [12, 22, 25].

Цинкаты щелочных металлов растворимы в воде и кристаллизуются из

растворов. Окись цинка восстанавливается до цинка углеродом, СО, Н₂ и т.д. В соединениях цинк проявляет только степень окисления +2 [13, 26, 42].

1.1.2. Параметры решетки ZnO

Оксид цинка относится к классу широкозонных полупроводниковых соединений группы А₂В₆ и кристаллизуется в гексагональной сингонии, решетке типа вюрцита, пространственной группы R₆3mс. Параметры решетки полупроводника зависят от следующих факторов: 1) концентрации свободных электронов, которая действует через потенциал деформации минимума зоны проводимости, занятого этими электронами; 2) концентрации атомов примеси и дефектов и разницы их ионных радиусов относительно замещенного иона матрицы; 3) внешних деформаций (например, наведённых подложкой); 4) температуры [12, 27,43]. С другой стороны, строгую периодичность решетки нарушают ее несовершенства или дефекты.

Эти несовершенства имеют решающее влияние на механические, тепловые, электрические и оптические свойства полупроводников. Они определяют пластичность, твёрдость, тепло- и электропроводность материала [12, 26, 44]. Существует сильная корреляция между параметром μ и c/a . В случае уменьшения соотношения c/a параметр μ возрастает таким образом, что все четыре шестиугольных расстояния остаются приблизительно постоянными, несмотря на искажение углов шестиугольника, благодаря взаимодействию полей ближнего порядка. Эти две слегка различные длины связей будут равны, если соблюдаются следующие отношения [1, 13, 45]:

$$\mu = \left[\frac{1}{3} \right] \cdot \left[\frac{a^2}{c^2} \right] + \left[\frac{1}{4} \right] \quad (1.1)$$

В реальном кристалле ZnO структура типа вюрцит отклоняется от идеального расположения путём изменения соотношения c/a или значения μ . Отклонение от структуры идеального вюрцита происходит благодаря

стабильности решётки и ее ионизации [1, 13, 46].

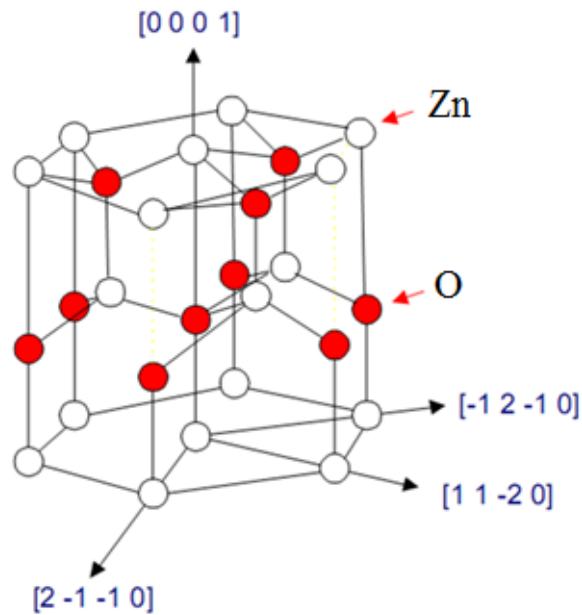


Рис. 1.1. Схематическое представление структуры ZnO (вюрцит), у которой параметр μ выражен как длина связи или ближайшее расстояние между атомами разных материалов b , деленное на c (0,375 в идеальном кристалле), и α , и β (109,470 в идеальном кристалле) – углы связей [11]

Точечные дефекты, такие, как межузельный цинк, кислородные вакансии, и протяженные дефекты, такие, как комплексы дислокаций, также увеличивают постоянную решетки кристаллического ZnO.

Для ZnO постоянные решетки при комнатной температуре определялись как экспериментально, так и теоретически. Сравнение измеренных и расчетных параметров решетки пленок оксида цинка представлены в табл. 1.1. Видно, что постоянные решетки определенные экспериментально и теоретически, находятся в хорошем соответствии. Постоянные решетки в основном изменяются от 0,3248 до 0,3286 нм для параметра a и от 0,5241 до 0,52075 нм для параметра c (табл. 1.1). Из таблицы 1.1 видно, что при уменьшении соотношения c/a параметр μ увеличивается. Соотношение c/a и параметр μ изменяются в более широком интервале: от 1,595 до 1,6035 и от 0,3796 до 0,3810 соответственно [21- 24, 47].

Таблица 1.1

**Сравнение измеренных и расчетных параметров решетки ZnO,
соотношения c/a и параметра u , по данным нескольких групп [11]**

| Источник | u | c/a | c , нм | a , нм |
|-------------------|--------|--------|----------|----------|
| [20] ^a | 0,3796 | 1,6035 | 0,52075 | 0,32475 |
| [19] ^b | 0,3798 | 1,6024 | 0,52069 | 0,32495 |
| [21] ^c | 0,3799 | 1,6021 | 0,52066 | 0,32498 |
| [23] ^d | 0,3799 | 1,6020 | 0,52060 | 0,32497 |
| [25] ^e | 0,3800 | 1,6015 | 0,52042 | 0,32496 |
| [26] ^f | 0,3810 | 1,595 | 0,52410 | 0,32860 |

^{a, f} расчёт первоначальной периодической линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO);

^{b, e} определено с использованием рентгеновской дифракции;

^c определено с использованием EDAX;

^d определено с использованием рентгеновской порошковой дифракции.

1.1.3. Зонная структура ZnO

Учитывая, что ZnO – полупроводник, перспективный для изготовления электронных устройств, понимание его зонной структуры имеет важное значение для объяснения электрических свойств и других явлений.

Задача расчета зависимости энергия – импульс для трехмерной решетки представляется сложной. Она подразумевает решение уравнения Шрёдингера с использованием гамильтониана [11, 14, 47-49]. Гамильтониан описывает энергию электронов в поле решётки ядер.

Для решения данной задачи можно использовать множество способов: теорию возмущения; приближение сильных связей, т.е. используя функции, которые являются линейными комбинациями атомных или молекулярных орбиталей [11, 15, 50]; теорию псевдопотенциалов и различные другие подходы, такие, как метод функций Грина [11, 51-53]. Теория возмущений позволяет определять конечную энергию, используя функцию Гамильтона как возмущающую функцию. Основой для использования возмущения являются кулоновские взаимодействия электронов с ядрами.

На рис. 1.2 показана зонная структура объемного ZnO вдоль линий высокой симметрии зоны Бриллюэна. Зонная структура получена теоретически с использованием эмпирического гамильтониана сильных связей [11, 19, 54]. Зонная структура $E(k)$ для ZnO приведена вдоль некоторых линий симметрии в зоне Бриллюэна. Отметим, что между занятыми и свободными зонами, обозначенными как Γ_1 и $\Gamma_{1,5}$, есть оптическая запрещенная зона $E_g \approx 3,3$ эВ.

Она представляет собой разницу энергий между занятыми и пустыми электронными зонами. Свободные зоны, выше запрещенной зоны, называются зоной проводимости. Самая нижняя точка зоны проводимости называется границей зоны проводимости.

Для ZnO граница зоны проводимости находится при $k = 0$, точке Γ , которая является также k границей валентной зоны.

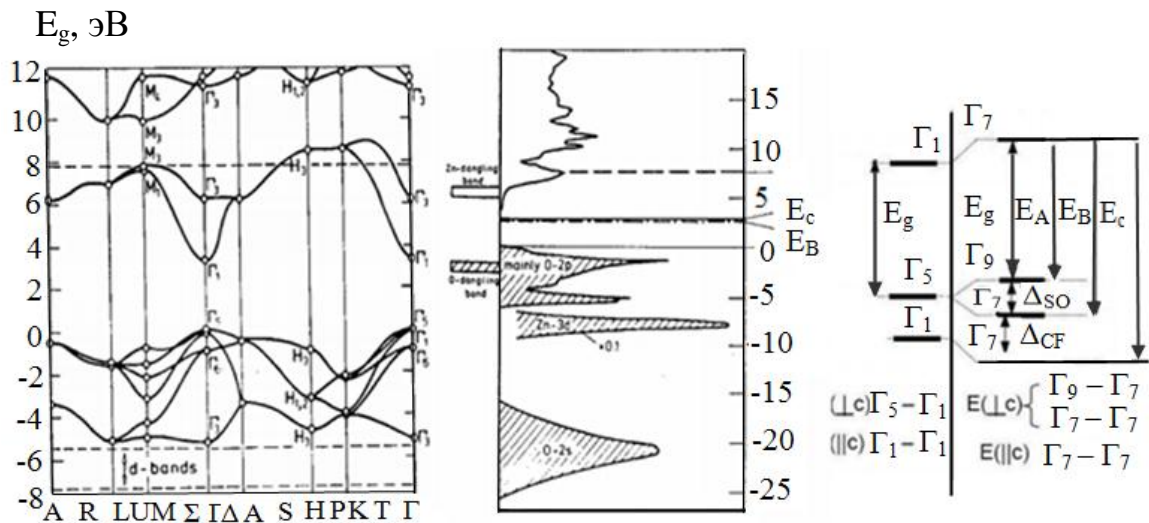


Рис. 1.2. Зонная структура (а), плотность состояний (б) и расщепление валентной зоны (в) благодаря спин-орбитальному взаимодействию в ZnO. Нуль на графиках соответствует верхней границе зоны валентности [31]

Поскольку для ZnO зона валентности и граница зоны проводимости имеют одно и то же значение k , материал является прямозонным полупроводником [55-57]. В зонной структуре материала присутствует шесть зон валентности между -6 и 0 эВ (рис. 1.2). Эти шесть зон соответствуют $2p$ -орбиталям кислорода, вносящим вклад в зонную структуру.

Ниже -6 эВ, около -20 эВ валентная зона заканчивается кислородным $2s$ -подобным ядру состоянием. Эти специфические состояния не вносят существенного вклада в плотность состояний в зоне проводимости, поэтому они не показаны на рис. 1.2. Для зоны проводимости есть два видимых состояния выше 3 эВ. Они сильно локализованы на Zn и соответствуют незанятым уровням Zn: $3s$ [11, 58].

1.1.4. Наноструктуры, на основе оксида цинка

Нанотехнологии являются ведущими технологиями 21-го столетия. С их помощью можно получать структуры на молекулярном уровне для применения в различных устройствах.

В последнее десятилетие целью многих исследований в мире являлся синтез наночастиц. Уникальные оптические и электронные свойства наночастиц [22, 41, 59] позволяют использовать их в различных устройствах (в гибких дисплеях [42, 60], лазерах [23, 43] и терапевтических приборах [44, 70]). В настоящее время применение находят такие наноструктуры, как квантовые точки, квантовые ямы, нанопровода, наностержни и др.

В [25,45- 46, 71] установлена связь между шириной запрещенной зоны и размером частиц, и показано, что запрещенная зона уменьшается с увеличением размеров частиц.

Среди известных наноматериалов оксид цинка имеет три основных преимущества, поскольку он: обладает как полупроводниковыми, так и пьезоэлектрическими свойствами, что может служить основой для электромеханически связанных датчиков и преобразователей; относительно биологически безопасен, обладает низкой токсичностью и биосовместимостью [47, 72], поэтому может применяться в биомедицине; применяется в различных конфигурациях наноструктур (нанопровода, нанопояса, наноструны, нанокольца, нанодуги и наноспирали [26, 48, 73]).

Наноструктуры оксида цинка тщательно изучаются благодаря их свойствам генерировать ультрафиолетовое излучение при комнатной температуре. Синтез одномерных (1D) наноструктур ZnO привлек внимание исследователей благодаря многообещающему применению в фотонных приборах, ультрафиолетовых лазерах, датчиках и т.п. [48, 74-76].

При использовании ZnO в структурах с квантовыми ямами наблюдалось вынужденное излучение [49, 50, 77]. Ожидается, что явление экситонной вынужденной эмиссии будет более эффективным в квантовых ямах благодаря увеличенной энергии связи экситонов и, следовательно, лучшей связи экситонных уровней. В других же материалах группы A_2B_6 вынужденное излучение наблюдается только при низких температурах и редко – при комнатной температуре. Экситоны в структурах квантовых ям, основанных на ZnO, обладают высокой связанностью по сравнению с объемными полупроводниками соединений A_3B_5 . ZnO квантовыми ямами благодаря улучшенной энергии связи [27, 51, 78] и снижению экситон-фононного взаимодействия, вызванного квантовым ограничением.

В результате этих эффектов экситоны должны играть важную роль в многочастичных процессах, таких, как лазерная генерация и нелинейная абсорбция A_3B_5 -оксидных квантовых ям, даже при комнатной температуре. Детальное изучение экситонов в множественных квантовых ямах (МКЯ) важно для объяснения оптических свойств этих гетероструктур с широкой запрещенной зоной, особенно с точки зрения их применения в оптоэлектронных устройствах с ультрафиолетово-синим диапазоном величин [28, 52, 79]. Для получения одномерных наноструктур оксида цинка применяются различные методы: Химическое парофазное осаждение, химическая парофазная конденсация, термовакuumное испарение, гидротермический метод, химическое осаждение металлоорганических соединений из паровой фазы [29,80-82].

Объясняются процессы выращивания этих структур механизмами парообразных жидкой и твердой фаз и парообразной твердой фазы [29,53,83].

Метод магнетронного распыления является одним из основных методов синтеза нанопроводов из оксида цинка с превосходными электронными и оптическими свойствами [30,52,84]. Для синтеза наночастиц используется метод импульсной лазерной абляции из жидкой фазы [31,85].

1.2. Физические свойства нитрида алюминия

Нитрид алюминия AlN является пьезоэлектрическим материалом с высокой скоростью продольной акустической волны (~ 11000 м/с), большой теплопроводностью, высокой температурной и химической стойкостью. На сегодняшний день наиболее популярными пьезоэлектрическими материалами для резонаторов объёмных акустических волн являются цирконат-титанат свинца (ЦТС), оксид цинка ZnO и нитрид алюминия AlN. Диэлектрические постоянные AlN и ZnO близки, их $\epsilon_r \approx 10$ [52-56].

Нитрид алюминия не встречается в природе. Он был впервые получен в 1862 г. путем нагревания алюминия в атмосфере азота при температуре 973 К [56-59]. Позднее он был препарирован при более высокой температуре, однако наблюдалось несоответствие многих свойств, таких, как цвет и стойкость к окислению. Его коэффициент теплового расширения соответствует кремнию [38,56-60,197]. Ширина запрещенной зоны $E_g = 6,2$ эВ позволяет использовать AlN в качестве материала для светодиодов для фиолетовой и ультрафиолетовой областей спектра. Нитрид алюминия используется как криостойкое покрытие, стойкое к ударным нагрузкам. Для его синтеза используются методы магнетронного и диодного распыления [61-63]. Этот метод позволяет изготавливать текстурированные покрытия из нитрида алюминия с волокнистой структурой на любых типах подложек. Покрытия AlN на кремниевых подложках имеют высокое сопротивление и используются в качестве диэлектрического материала в интегральных схемах. Интерес к диэлектрическим свойствам системы «покрытия нитрида алюминия на кремниевой подложке» возрастает благодаря тому, что существуют точечные дефекты, такие, как вакансии азота и атомы кремния [64-66,87].

Нитрид алюминия может кристаллизироваться в структуры типа вюрцита или сфалерита. Нитрид алюминия с гексагональной структурой вюрцита при комнатной температуре имеет запрещенную зону с $E_g = 6,2$ эВ и прямыми переходами. Нитрид алюминия с кубической структурой сфалерита имеет запрещенную зону с непрямыми переходами. AlN со структурой вюрцита является стабильной кристаллической структурой при комнатной температуре, имеет постоянные решетки: $a = 0,31106$ нм и $c = 0,4982$ нм, тогда как параметр решетки AlN со структурой сфалерита равен $a = 0,438$ нм. Кристаллическая решетка вюрцитной фазы AlN представлена на рис.1.3.

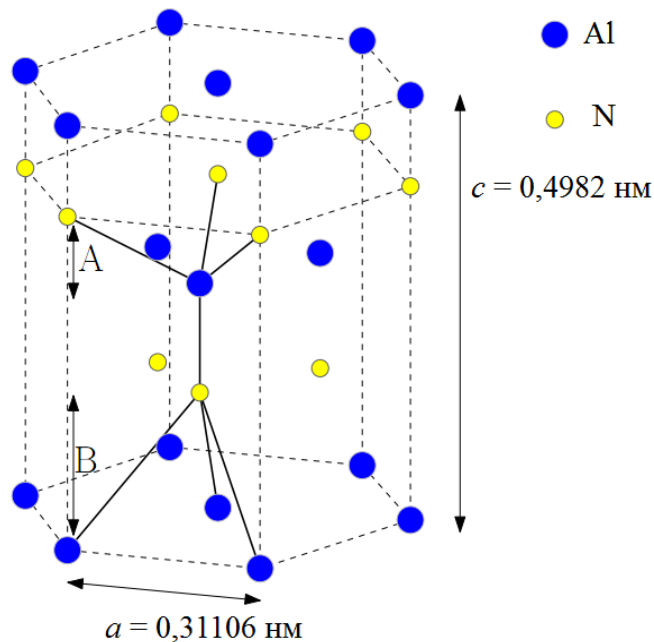


Рис.1.3. Кристаллическая решетка вюрцита нитрида алюминия [53]

Нитрид алюминия с гексагональной структурой представляет интерес благодаря прочности материала. Он является одним из нескольких неметаллических твердых веществ с высокой теплопроводностью, практически равной теоретическим значениям 320 Вт/(м·К) (табл.1.2) [59, 88].

В таблице 1.2 также представлены некоторые другие свойства AlN. Высокая теплопроводность делает AlN подходящим материалом для предотвращения нагрева пластин в кремниевой технологии при производстве микросхем, в частности, для изготовления устройств с изолированными

затворами, например, полевых транзисторов со структурой металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-резистор) [57, 60-61, 89].

Таблица 1.2

Основные свойства нитрида алюминия [62]

| Свойство | Значение |
|---|---------------------|
| Ширина запрещенной зоны E_g , эВ | 6,3 |
| Плотность ρ , г/см ³ | 3,3 |
| Прочность, кг/мм ² | 2,0 |
| Теоретическая теплопроводность, Вт/(м·К) | 320 |
| Коэффициент теплового расширения α , 1/К | $5,3 \cdot 10^{-6}$ |
| Напряженность критического поля E_p , мВ/см | 6-20 |
| Коэффициент отражения, n | 2,15 |
| Скорость поверхностной акустической волны v , м/с | 5500-5650 |

Кристаллическая структура нитрида алюминия с предпочтительной ориентацией определяет свойства пленок AlN.

Плоскость, параллельная поверхности подложки, является плотноупакованной базисной плоскостью, содержащей либо все атомы алюминия, либо азота. и, наоборот, для пленок нитрида алюминия с ориентацией (100) и (110) ось c является параллельной плоскости поверхности и неплотнупакованным плоскостям, состоящим из одинакового количества атомов алюминия и азота.

На рис. 1.4 представлен график зависимости периода решетки от значения ширины запрещенной зоны соединений типа A_3N . Зонная структура нитрида алюминия в модификации вюртцита представлена на рис. 1.5.

Электрические и оптические свойства полупроводников в большой степени определяются электронной зонной структурой вблизи точки Γ [67-69].

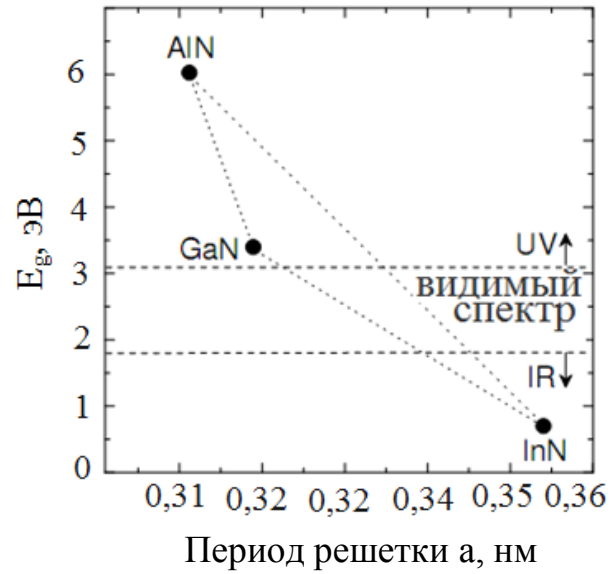


Рис.1.4. Зависимость периода решетки от значения ширины запрещенной зоны E_g , эВ [29]

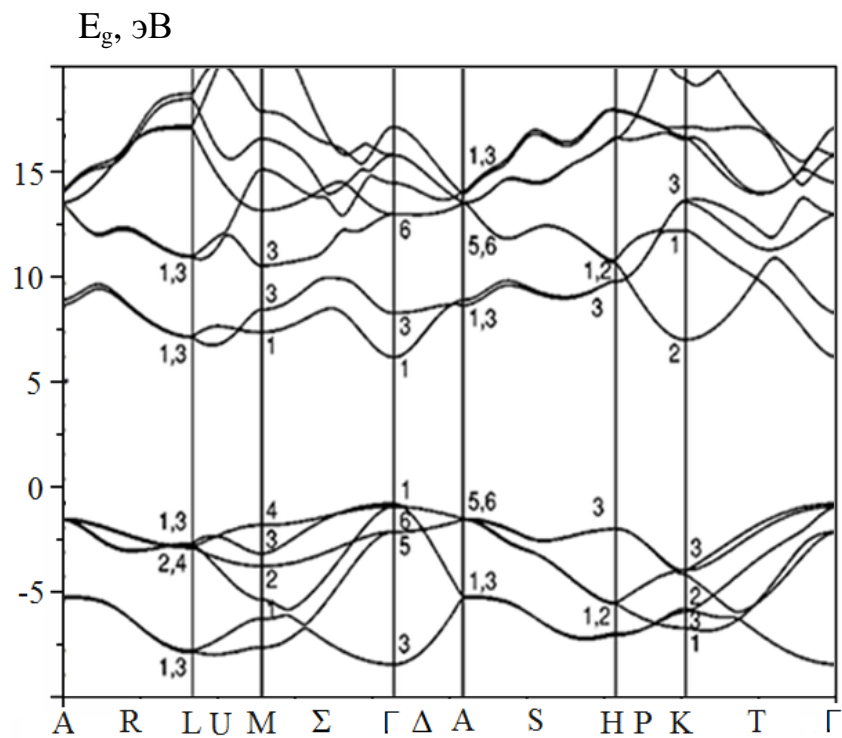


Рис.1.5. Зонная структура соединения AlN типа вюртцит с высокосимметрическими линиями в зоне Бриллюэна [29]

Кроме того, зонная структура нитрида алюминия необходима для определения основных свойств AlN и их дальнейшего приборного применения [65]. Среди всех соединений типа A_3N нитрид алюминия имеет наибольшее значение ширины запрещенной зоны (6,1 эВ в точке Γ) при низкой температуре (10 К) [66-67] и структуре типа вюртцит в случае прямозонного материала, и материал будет непрямозонным при $\Gamma-X$ в сфалеритной модификации первой зоны Бриллиена [67-68].

Рис. 1.6 представляет собой зонную структуру AlN вблизи точки Γ . При $k=0$ на вершине валентной зоны происходит смещение зоны кристалла и спин-орбитальное расщепление в Γ_{7vb} (A), Γ_{9v} (B), Γ_{7v} (C). Значения \perp (||) указывают на перпендикулярное (параллельное) направление относительно оси c в слое AlN.

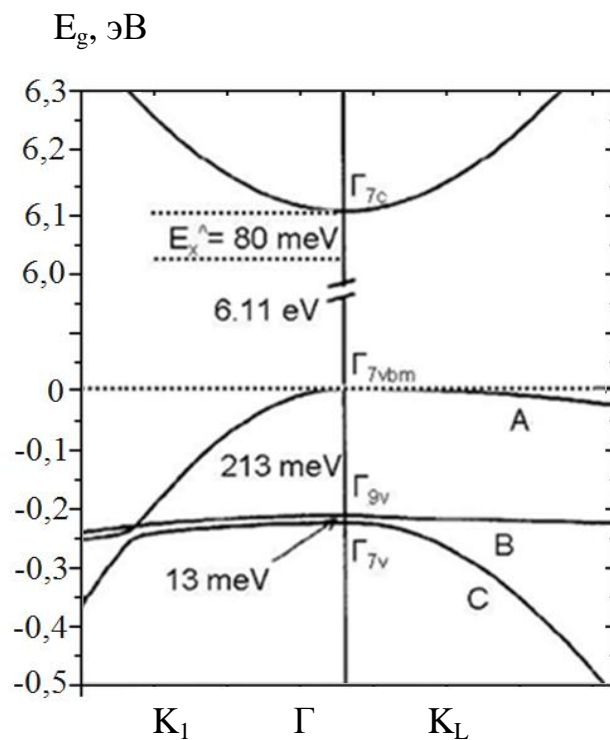


Рис. 1.6. Зонная структура нитрида алюминия вблизи точки Γ [29]

В таблице 1.3 представлены основные параметры для некоторых типов подложек, применяемых для нитрида алюминия.

Свойства нитрида алюминия представляют интерес для применения в микроэлектронных устройствах.

Широкая запрещенная зона позволяет использовать AlN как диэлектрический материал в электронных устройствах на основе соединений GaAs и InP.

Его высокая прочность, теплопроводность, устойчивость к высоким температурам и едким веществам в сочетании с температурой, приемлемой для Si и GaAs, также делает AlN подходящим материалом для защиты электронных схем. Его пьезоэлектрические свойства при ориентации по оси c и высокая скорость продольной акустической волны также делают AlN подходящим материалом для резонаторов объемных акустических волн [68, 90].

Таблица 1.3

Типы подложек, применяемых при нанесении пленок нитрида алюминия [69]

| Материал | Период решетки, нм | Несоответствие решеток, % | Коэффициент термического расширения, $10^{-6}/K$ | Термическое несоответствие, % |
|-----------|------------------------------|---------------------------|--|-------------------------------|
| AlN | $a = 0,3112$ $c = 0,4982$ | - | $\alpha_a = 4,20$ $\alpha_c = 5,30$ | - |
| GaN | $a = 0,3189$ $c = 0,5185$ | -2,40 -3,90 | $\alpha_a = 5,59$ $\alpha_c = 3,17$ | -2,50 6,70 |
| Сапфир | $a = 0,4758$ $c = 1,2991$ | -34,60 -61,65 | $\alpha_a = 7,50$ $\alpha_c = 8,57$ | -44,00 -38,10 |
| SiC-6H | $a = 0,3082$ $c = 1,5112$ | 0,98 -67,00 | $\alpha_a = 4,20$ $\alpha_c = 4,68$ | 0 13,25 |
| ZnO | $a = 0,3250$ $c = 0,5207$ | -4,20 -4,30 | $\alpha_a = 4,75$ $\alpha_c = 2,90$ | -11,60 82,70 |
| Si (куб.) | $a = 0,5430$ | -42,70 | $\alpha_a = 3,59$ | 17,00 |

Тонкие пленки AlN с направленностью по оси c могут прямо осаждаться на кристаллографической плоскости (111) [58, 70] и (100) кремниевой пластины [38,68-69,91]. Используя кремний (111) в качестве подложки, пленки AlN могут применяться в кремниевой технологии производства микросхем. Существует большое несоответствие решёток и различие коэффициентов

теплового расширения между пленкой нитрида алюминия и кремниевой подложкой. Ориентация кристаллов Si по плоскости (100) является наиболее общей для микроэлектроники. Однако наращивание пленки AlN с ориентацией по оси c очень сложно осуществить, необходимо применить затравочный кристалл или буферный слой, к примеру, смачивающий слой алюминия.

1.2.1. Пьезоэлектрические материалы

В связи с тем, что пьезоэлектрические материалы широко используются в резонаторах и фильтрах объемных акустических волн, важно понимать действие пьезоэлектричества этих материалов [56, 60, 62-66]. На сегодняшний день наиболее популярными пьезоэлектрическими материалами для резонаторов объемных акустических волн являются цирконат-титанат свинца (ЦТС), оксид цинка (ZnO) и нитрид алюминия (AlN). При сравнении с другими пьезоэлектрическими пленками, к примеру с пленками оксида цинка, нитрид алюминия обладает несколько меньшим пьезоэлектрическим покрытием. Таким образом, ЦТС, ZnO и AlN имеют свои преимущества, отличные от других. Пьезоэлектрический слой с малым покрытием сложно применить для ВЧ-фильтров с необходимой шириной полосы частот. Диэлектрические постоянные AlN и ZnO схожи. С точки зрения акустической характеристики диэлектрическая постоянная $\epsilon_r \sim 100$ была бы идеальной при 1 ГГц. Чем больше скорость акустической волны, тем выше резонансная частота резонатора объемных акустических волн. Тем не менее, нитрид алюминия лучше ЦТС и ZnO для устройств с высокочастотным диапазоном. Поскольку пьезоэлектрический слой определяет резонансную частоту, температурный коэффициент также влияет на тепловой дрейф резонатора. Нитрид алюминия имеет значительно меньший температурный коэффициент, чем оксид цинка. Высокая теплопроводность пьезоэлектрического слоя усиливает возможность передачи энергии фильтра, а высокая химическая стабильность важна для надежной работы устройства во влажной среде [58, 61, 66].

1.3. Методы нанесения пленок оксида цинка и нитрида алюминия

Хорошо известно, что большинство приборов современной микроэлектроники создано на базе монокристаллов халькогенидов [4-9, 67]. Однако в последнее время, благодаря возможности создания целого ряда новых приборов оптики, акустики и электроники, все большее внимание исследователей привлекают монокристаллические и поликристаллические пленки ZnO [77-79].

Для получения тонких пленок оксида цинка и нитрида алюминия в наше время используют большое количество различных методов, основными из которых являются: электроосаждение [78, 92], магнетронное распыление [79], метод осаждения из водных растворов [80], электронно - лучевое [81, 93], импульсное лазерное [82, 94] и термическое испарение соединения [83, 95] или ее отдельных компонент в вакууме [84-86], молекулярно-лучевая эпитаксия [84, 96], металорганическая эпитаксия из газовой фазы [85, 88]. Каждый из указанных выше методов имеет как свои преимущества так и недостатки. В зависимости от вида подложек на которые производится конденсация материала различными методами, можно получить как поликристаллические так и монокристаллические пленки. Эпитаксиальные слои ZnO, как правило, получают на ориентирующих монокристаллических подложках из слюды, сапфира, германия, кремния, соединений A_3B_5 и др. [97-99].

1.3.1. Структурные, электрические и оптические характеристики пленок ZnO и ZnO:Al

В работе [95] были исследованы структурные характеристики пленок ZnO:Al, нанесенных методом магнетронного распыления. Автором было предложено усовершенствование установки импульсного биполярного питания магнетрона, что в дальнейшем позволило устранить негативное влияние зоны эрозии мишени на структурные и электрические характеристики растущих

пленок оксида цинка, легированного алюминием.

В работе [96] пленки оксида цинка были получены нанесением на кварцевые подложки золь-гель методом с последующим их отжигом в температурном интервале 673-773 К. Был определен период решетки материала и было произведено сравнение с монокристаллическим ZnO. Установлено, что средний размер кристаллитов в пленках не превышал 100 нм. В результате оптических исследований было выявлено, что коэффициент пропускания пленок в видимой области спектра превышает 90 %. Коэффициенты преломления, экстинкции, толщина полученных пленок были определены эллипсометрическим методом. Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны материала составляла 3,21 эВ, что несколько превышает значение E_g для монокристаллического материала (3,0 эВ).

В работе [97] тонкие пленки ZnO были нанесены золь-гель методом с применением ацетат цинка в качестве прекурсора на стеклянные подложки. После получения, пленки отжигались при трех разных температурах для изучения влияния эффекта отжига на их структурные и оптические свойства. В качестве методик изучения структурных и оптических свойств пленок применялись методы рентгеновской дифракции, УФ-ИК спектроскопия и фотолюминесценция.

В результате рентгенодифрактометрических исследований было установлено, что конденсаты имеют поликристаллическую структуру, а их размер кристаллитов увеличивается при увеличении температуры отжига. Ширина запрещенной зоны материала варьировалась в пределах $E_g = (2,6-3,13)$ эВ. Спектры фотолюминесценции пленок свидетельствуют о большой зонной эмиссии при $\lambda = 383$ нм.

В работе [98] пленки оксида цинка, легированного алюминием, были получены золь-гель методом. Оптическая ширина запрещенной зоны материала составила 3,32 эВ. Наилучшие результаты были получены при легировании 2% алюминия и температуре конденсации 823 К.

В работе [99] изучались структурные, электрические и оптические свойства пленок ZnO:Al, полученных методом пульверизации. Автором приведены результаты влияния температуры осаждения пленок на их поверхностное сопротивление. Установлено, что пленки, легированные алюминием, имеют преимущественную текстуру с ориентацией [002]. Также наблюдалось уменьшение уровня кристалличности пленок при увеличении концентрации Al от 1,5 ат.% до 4,5 ат.%. Диаметр зерен составлял приблизительно 21-28 нм. Ширина запрещенной зоны менялась в интервале 3,28-3,34 эВ. Оптическое пропускание пленок составляло в видимом и инфракрасном участках спектра – 90-96 %, что, в свою очередь, дает возможность применения данных пленок в оптоэлектронике.

1.4. Механизмы зарядопереноса через гетеропереход

Большинство активных приборов микроэлектроники содержат в своем составе гомо- или ГП. При этом благодаря ряду преимуществ приборы на базе ГП находят все большее применение в различных отраслях приборостроения. ГП называют контакт двух полупроводников, которые различаются структурными и электрофизическими параметрами: кристаллической структурой, шириной ЗЗ, величиной электронного сродства, диэлектрическими постоянными, эффективной массой и т.п. [2, 10, 100]. Вследствие этого их экспериментальное исследование и теоретическое описание намного сложнее, чем в случае p-n-переходов [2, 101]. Как правило, большинство изученных в настоящее время гетеросистем на основе ZnO имеют монокристаллическую структуру и состоят из массивного монокристалла и эпитаксиальной пленки [10, 102]. Для описания механизма переноса тока через ГП в настоящее время предложено несколько физических моделей: диффузионную, эмиссионную, рекомбинационную, эмиссионно-рекомбинационную, туннельную и туннельно-рекомбинационную. Соответственно, все токи, протекающие через переход [2, 103] разделяют на тепловые и нетепловые.

ВАХ идеального $p-n$ - перехода или ГП описывается диффузионной моделью или моделью Андерсона [2, 104-106]. Эта модель пренебрегает присутствием локализованных зарядов на границе раздела полупроводников, обусловленных приповерхностными состояниями. Важной особенностью диффузионной, эмиссионной и эмиссионно-рекомбинационной моделей является то, что они приводят к одинаковому выражению, описывающему ВАХ ГП. Это выражение не отличается от того, что описывает ВАХ гомопереходов, и имеет вид [2, 107-108].

$$I = I_0 \left[\exp\left(\pm \frac{eU}{AkT}\right) - 1 \right], \quad (1.2)$$

где

$$I_0 = I_{00} \exp\left(-\frac{eU_{k0}}{AkT}\right), \quad (1.3)$$

где I_0 – ток насыщения ГП;

U – внешнее напряжение, приложенное к $p-n$ - переходу;

A – диодный коэффициент или коэффициент идеальности перехода;

I_{00} – константа, не зависящая от температуры;

U_{k0} – высота потенциального барьера на переходе при отсутствии внешнего напряжения.

Для объяснения особенностей прохождения тока через некоторые реальные ГП была предложена модель, которая учитывает существование на межфазной границе тонкого слоя вещества с искаженной кристаллической решеткой и высокой скоростью рекомбинации носителей заряда [2, 109-110]. Соответственно, электроны и дырки заполняют ЛС на этой границе с помощью туннелирования с энергетических зон материалов гетеропары. Фактически в модели, которая получила название туннельно-рекомбинационной, ГП представляет собой два последовательно соединенные контакты металл-полупроводник.

В этом случае зарядоперенос определяется процессами, которые не

зависят от температуры. Особенности подобных моделей подробно рассмотрены в [2].

Если ток через ГП определяется нетепловыми процессами, его ВАХ может быть записана в виде

$$I = I_0 [\exp(\pm \alpha U) - 1], \quad (1.4)$$

$$I_0 = I_{00} \exp(\beta T), \quad (1.5)$$

здесь I_{00} , α , β – константы, не зависящие от U и T .

Из приведенных соотношений видно, что они линеаризируются в координатах $\ln I - U$. При этом угол наклона прямой к оси x , в случае нетепловых токов, не зависит от T_s (линейные участки ВАХ, снятых при различных температурах измерения, являются параллельными), в то время как в случае тепловых токов он растет при уменьшении температуры измерения (рис. 1.7).

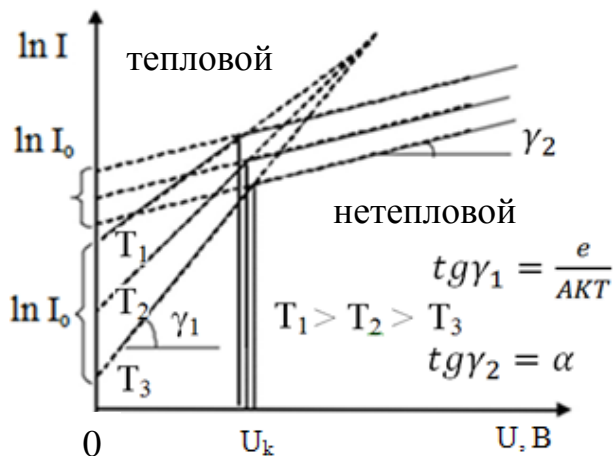


Рис.1.7. Типичные экспериментальные ВАХ реальных ГП для тепловых и нетепловых механизмов переноса через структуру [17]

Установлено, что прямые ветви ВАХ большинства известных анизотипных монокристаллических ГП описываются соотношением (1.3) при смещениях U , превышающих некоторое критическое значение U_k (оно зависит от T), при меньших смещениях [2, 19-21, 111].

Механизм токопереноса через ГП определяется состоянием границы раздела, т.е. степенью несоответствия решеток полупроводников, выбранной технологии получения структур, видом зонной диаграммы и др. [2, 112]. В

поликристаллических ГП нужно учитывать влияние межкристаллической границ на электрические свойства систем [2]. Расстояние между ближайшими поверхностными дефектами, которые могут возникать на ГП вследствие несоответствия параметров кристаллической решетки монокристаллических материалов (x_N), и минимальная концентрация приповерхностных состояний (N_s) для кубических решеток и плоскости контакта (100) могут быть рассчитаны по формулам [10, 113-114]:

$$x_N = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{2}(a_1 - a_2)}, \quad N_s = \frac{4(a_1^2 - a_2^2)}{a_1^2 a_2^2}, \quad (1.6)$$

где a_1, a_2 – постоянные решеток контактирующих материалов ГП.

В целом ряде исследований [2, 19] было показано, что при увеличении количества дефектов на границе ГП происходит изменение механизма переноса носителей через него. При этом ухудшаются выпрямляющие и другие характеристики полупроводниковых приборов.

При несоответствии параметров решетки материалов ГП меньше 1 % происходит их гетероэпитаксиальное сопряжение, в результате приповерхностные состояния на межфазной границе не возникают.

В этом случае зарядоперенос через структуру хорошо описывается моделью Андерсона. При большем несоответствии постоянных решетки материалов ($> 1\%$) на гетерогранице возникает сетка дислокаций, тогда нужно принимать во внимание присутствие дополнительных зарядов локализованных на межфазной границе и, соответственно, модель Андерсона здесь не работает [2, 11, 115]. Наконец при несоответствии периодов решеток материалов большей 7% на их границе раздела возникает очень большое количество приповерхностных состояний ($N_s > 10^{13} \text{ см}^{-2}$).

Уровень Ферми в этом случае локализуется вблизи середины ЗЗ полупроводников независимо от его положения в объеме материала. Межфазная поверхность становится похожей на металлический слой, а ГП можно представить в виде двух последовательно соединенных барьеров Шоттки.

Таким образом, в результате ухудшения качества межфазной поверхности ГП, диффузионный механизм зарядопереноса, как правило, меняется на рекомбинационно-генерационный, а затем туннельный [2, 10, 19, 116].

Идентификация механизма переноса заряда через ГП позволяет получать информацию о совершенстве его границы раздела. Наиболее приемлемые эксплуатационные свойства имеют монокристаллические переходы, близкие к идеальным, для которых основным механизмом токопереноса является диффузионный, а коэффициент идеальности их ВАХ близок к двум ($A \sim 2$).

Выводы к разделу 1

Проведенный анализ литературных данных относительно перспективы применения тонкопленочных материалов из оксида цинка и нитрида алюминия указывает на необходимость решения следующих задач:

- изготовление оконных слоев тандемных солнечных элементов для повышения КПД;
- проведение анализа гетеросистем на основе оксида цинка с разными компонентами с целью образования структур с их высоким качеством с целью улучшения стабильности работы;
- изучение физических процессов, которые происходят в исследуемых пленках, определяют ее возможности и, как следствие, могут играть как позитивную, так и негативную роль в работе устройств, основанных на данном материале;
- определить оптимальные условия для получения пленок оксида цинка и нитрида алюминия с целью их дальнейшего использования и исследования их основных структурных, оптических и электрофизических характеристик;
- установить корреляцию между результатами моделирования гетеросистем на основе ZnO и экспериментальными результатами определения ВАХ;
- установить корреляцию в применении пленок оксида цинка и нитрида

алюминия в качестве элементов в составе тандемных солнечных батарей;

- определить условия, максимально приемлемые с технической точки зрения, нанесения пленок нитрида алюминия на неориентирующие подложки.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данном разделе рассматриваются материалы и лабораторное оборудование, используемое при исследовании. Описываются процессы осаждения и отжига пленок оксида цинка (ZnO) и нитрида алюминия (AlN) на стеклянных или кремниевых подложках, а также методика препарирования солнечных фотоэлементов. Рассматривается оборудование и методы исследования кристаллической структуры, оптических и электрических свойств полученных пленок и многослойных фотопреобразующих структур на их основе.

Описываются методы получения конденсатов и причины, которые были вызваны использованием их для получения химически чистых пленок с контролируемым физико-технологическим режимом.

Предложено использование программного комплекса SCAPS-1D для моделирования вольт-амперных характеристик и квантовых выходов гетеропереходов ZnO/Si, ZnO/CdS/Si, ZnO/ AlN /Si и ZnO/CdS/CIGS.

2.1. Методы получения и отжиг покрытий из ZnO и ZnO:Al

2.1.1. CVD-метод Пленки ZnO и ZnO:Al получали на стеклянных подложках методом осаждения из паровой фазы и золь-гель-методом. Метод химического парофазного осаждения (CVD) был применен для осаждения пленок оксида цинка на различных стеклянных и кремниевых подложках. Этот же метод использовался для создания модельных образцов солнечных фотоэлементов. Система для химического парофазного осаждения пленок приведена на рис. 2.1. Она состоит из следующих частей: воздушного компрессора; установки для распыления; установки для осаждения; установки подготовки газа; вентиля и соединений. Воздушный компрессор сжимает воздух,

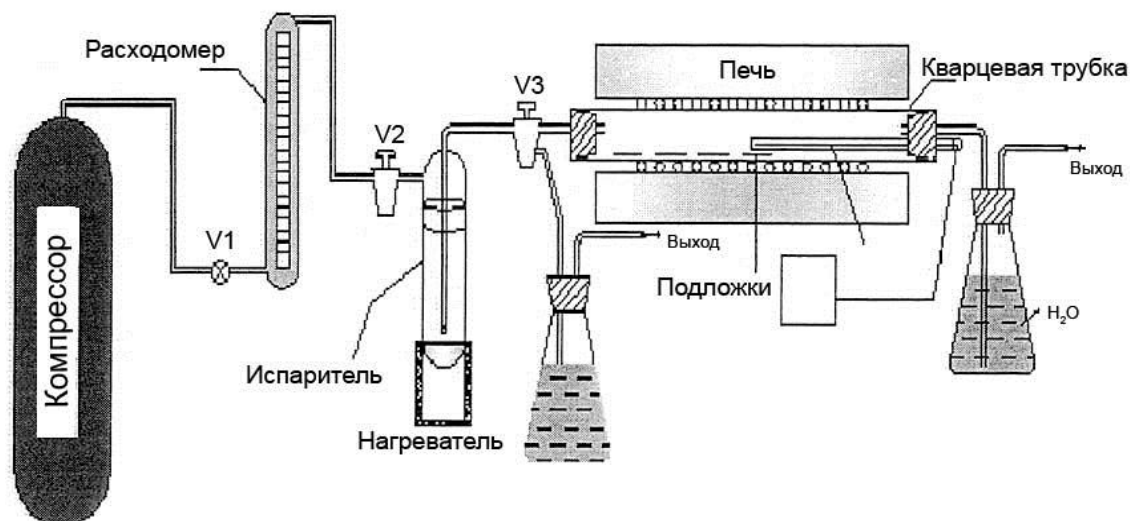


Рис. 2.1. Система химического парофазного осаждения пленок ZnO [100]

используемый в качестве рабочего газа, последний вступает в реакцию с материалом осаждения (водный раствор ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) [100, 101, 117].

Для измерения скорости потока воздуха использовался водомер. Расход воздушного потока, используемого для препарирования образцов, во всех случаях был равен $3,33 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$. Установка для распыления состоит из стеклянного тигля с диаметрами 1, 2, 5 см, который содержит осаждаемый материал. Тигель имеет затвор с двумя отверстиями, первый из которых позволяет транспортирующему воздуху попадать в тигель, а второй является выходным отверстием для горячих паров, покидающих испаритель. Тигель нагревается с помощью терморегулируемого нагревателя. Установка для осаждения состоит из стеклянной кварцевой трубки диаметром 4 см и длиной 60 см. Она закрыта с одной стороны резиновой пробкой, покрытой алюминиевой фольгой. К ней подведена стеклянная трубка, являющаяся источником горячего пара, попадающего в установку. Другой конец трубки закрыт стеклянным затвором, к которому подведены две стеклянные трубки: одна – для выхода отходящих газов, которые проходят через баллон с водой перед тем, как покинуть систему. Другая трубка подведена к установке для осаждения, температура которой регулируется термопарой, соединенной с

терморегулирующим элементом. Через отверстие в пробке в рабочий объем введен держатель, задачей которого является поддержание подложек. Держатель подвижен и позволяет регулировать положение подложек. Установка для осаждения пленок термоизолирована спомощью керамического экрана, который уменьшает потери тепла из установки и способствует поддержанию необходимой температуры. Для нагрева установки до необходимой температуры, использован нагревательный элемент с источником питания и регулятором температуры.

Для изучения влияния температуры подложки на свойства осажденных пленок оксида цинка, она менялась в широких пределах.

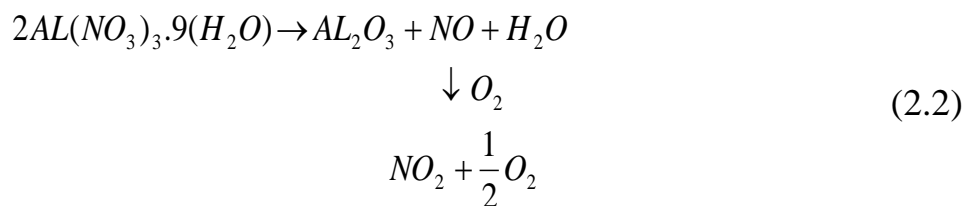
Для удаления нежелательных газов и продуктов, возникающих в процессе реакции, использовался баллон, наполненный водой, выпускающий их в атмосферу. Для соединения частей установки друг с другом применялись прозрачные стеклянные трубки. Для регулирования потоков паров и газов, используемых в процессе осаждения, применялись вентили.

Для получения пленок чистого оксида цинка методом химического парофазного осаждения (CVD) на стеклянных и кремниевых подложках, в качестве материала осаждения применялся водный раствор ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, имеющий 98% чистоту. Уравнение, описывающее химические реакции, использованные для получения оксида цинка имеет вид [100, 101, 118].



Для получения легированного материала, сделана попытка использовать водный раствор хлорида алюминия. Однако получить такой материал не удалось. Причина заключается в слабой реакции между цинком и водным раствором хлорида алюминия. Этот факт привел нас к поиску другого материала, в частности водного раствора азотнокислого алюминия, с чистотой 98,5 %. При применении этого соединения были успешно изготовлены пленки оксида цинка с примесью алюминия и хорошей однородностью [94, 119-121].

Содержание примесного материала (алюминия) находилось в пределах 1–10 %, что превысило весовой процент ацетата цинка:



При получении пленок ZnO температура подложки варьировалась в интервале $T_s = 570\text{--}770$ К. При этом менялась и скорость воздушного потока. Установлено, что пленки с наилучшей однородностью получены при $T_s = 610\text{--}620$ К и скорости воздушного потока $v = 3,33 \cdot 10^{-5}$ м³/с. Наиболее важными факторами, влияющими на свойства пленок ZnO, полученных методом CVD, являются: температура подложки, скорость потока газа, положение образца и время его осаждения. Нами фиксировались три параметра получения пленок, в то время как четвертый варьировался.

Для изучения влияния положения подложки в кварцевой трубке на свойства пленки оксида цинка, осажденной на подложку, четыре подложки были размещены последовательно одна за другой, при этом было оставлено по 0,14 м свободными от каждого конца трубки. Длина каждой подложки составляла 0,076 м. Было установлено, что наилучшим положением для получения качественных покрытий является расположение подложек на расстоянии 0,21 м от конца кварцевой трубки. После определения наилучшего положения образца в трубке варьировалось время осаждения пленок ZnO (до 20 мин), температура изменялась в интервале 570–770 К, при скорости потока рабочего газа $3,33 \cdot 10^{-5}$ м³/с.

2.1.2. Золь-гель-метод

Золь-гель-процесс – это технология получения материалов, широко применяемая в материаловедении и керамической инженерии [97, 102, 122]. Этот метод изначально использовался для изготовления материалов (обычно

окислов металлов), из коллоидного раствора (золя), который служит исходным веществом для интегральной схемы (или геля) либо получения дискретных частиц, и сетчатых полимеров. Зачастую исходными веществами химической реакции являются алкоксид металла и соли металлов (такие, как хлориды, нитраты и ацетаты), которые подвергаются различным формам гидролиза и реакциям поликонденсации. Реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидного раствора – золя, который затем участвует в постепенном образовании геля – двухфазной коллоидной системы, состоящей из жидкой и твердой фаз, включающей дискретные частицы и полимерные трёхмерные структуры. В коллоидной системе объемная доля частиц (или концентрация частиц) может быть незначительной, поэтому избыточная жидкость, при получении золь-гель-пленок, должна быть изначально выведена. Самый простой метод, в результате которого выводится избыточная жидкость – это процесс осаждения.

Для ускорения процесса разделения фаз также можно применять центрифугирование [95-97, 123-125]. Выведения оставшейся жидкости (растворителя) производится в процессе сушки, который часто сопровождается значительной усадкой и уплотнением пленки. Количество жидкости, которую нужно удалить, определяется пористостью геля. Микроструктура конечного компонента, в результате сушки, подвергается значительным изменениям, при этом важно получение оптимальной структуры.

После этого проводится термическая обработка или отжиг для обеспечения последующей поликонденсации и улучшения механических свойств и структурной устойчивости пленок, посредством спекания, уплотнения и роста зерен. Одним из явных преимуществ использования этого метода в противовес более традиционным способам обработки является то, что уплотнение слоя достигается при намного меньшей температуре. Исходный золь может быть осажден на подложку для образования пленки (например,

покрытие, наносимое погружением, или покрытие, полученное методом центрифугирования). После этого погружается в подходящий контейнер с желаемой формой, например, чтобы получить монолитную керамику, стекло, волокна, оболочки, аэрогели или же синтезировать порошок (например, микросферы, наносферы). Золь-гель-метод является довольно недорогой технологией, осуществляемой с применением низких температур, в то же время он позволяет точно регулировать химический состав продукта реакции [95, 121]. Даже незначительное количество примесей, таких, как органический краситель и редкоземельные элементы, находящиеся в золе может быть равномерно распределено в конечном веществе [95-97]. Золь-гель-метод завоевал такую популярность, что в 90-х годах XX в. по всему миру на эту тему было опубликовано более чем 35 тысяч статей [95-97, 126-129]. Тонкие пленки ZnO изготавливались при помощи золь-гель-метода. В качестве исходного материала применялся обезвоженный ацетат цинка.

Для осаждения тонкой пленки оксида цинка с примесью алюминия были подготовлены растворы путем растворения ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (беспримесность 99,95 %) в безводном метаноле при возрастающей концентрации примеси алюминия (98,5 % беспримесный $AlCl_3$) в пределах от 1 до 5 %. В раствор был добавлен поливинилпирролидон (PVP), который перемешивался в течение 24 часов при комнатной температуре. Затем он был профильтрован, и в результате был получен золь, готовый для изготовления тонких пленок. Исходный золь использовался для нанесения пленки погружением подложки. Пленки оксида цинка с примесью алюминия осаждались на стеклянные подложки, которые были очищены с помощью ультразвука, сначала в ацетоне, а затем в метаноле по 10 мин каждая. После очистки дистиллированной водой в течение 20 мин, пленки выдерживались в печи при 348 К в течение 20 мин и затем сушились при температуре 343 К 20 мин.

Процесс повторялся 6 раз после того, как каждая пленка остывала до комнатной температуры, затем эти пленки отжигались в вакууме. Был проведен анализ влияния условий отжига пленок, в дополнение к изучению оптимальных условий, для получения однородных и равномерных пленок оксида цинка. Отжиг препарированных образцов проводился в электропечи, смонтированной в рабочей камере вакуумной установки ВУП-5М при остаточном давлении газов $2,5 \cdot 10^{-2}$ Па. Процесс отжига длился 1 ч при температуре 770 К. Проводились сравнительные исследования образцов до и после отжига [95, 100-104, 130].

2.1.3. Магнетронное распыление

В данной работе, для получения пленок, применялся метод магнетронного распыления оксида цинка, в этом случае микроструктура пленок зависит от условий осаждения и прикладываемого напряжения смещения [105, 107, 131]. Осаждение пленок распылением широко применяется в полупроводниковой технологии и в результате детально описано в научных статьях. Подробное описание этого метода осаждения можно найти в [94, 107, 123, 131]. На рис. 2.2 представлена упрощенная система высокочастотного магнетронного распыления, использованная в работе. Основными элементами являются плоский катод, изготовленный из напыляемого материала, анод, устанавливаемый по периметру катода, магнитная система, обычно на основе постоянных магнитов, и система водоохлаждения. Преимущества метода [102, 107, 130-134]: - высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (600-800 В) и при небольших давлениях рабочего газа ($5 \cdot 10^{-1}$ - 10 Па)

- отсутствие перегрева подложки;
- малая степень загрязнения пленок;
- возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек.

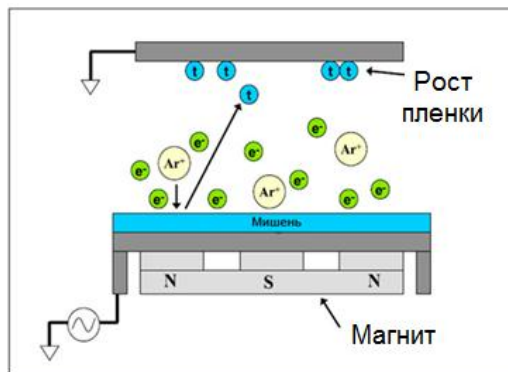
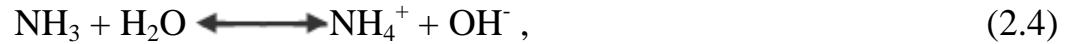
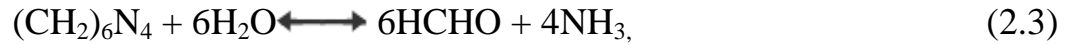


Рис. 2.2. Схема высокочастотного магнетронного распыления [94]

Пленки AlN были получены на подложках монокристаллического кремния КЭФ 4,5 с ориентацией плоскости (100) с использованием нефильрованного вакуумно-дугового источника на модернизированной установке Булат-3Т (ХНУ, Харьков, Украина). Перед нанесением в вакуумной камере образцы подогревались до температуры 973 К в вакууме при $P = 3 \times 10^{-3}$ Па. После чего подогрев подложки с образцами отключали и производили очистку поверхности образцов ВЧ – разрядом в среде азота при $U_{ВЧ} = 1000$ В, $P_N = 2 \times 10^{-1}$ Па, время очистки 10 мин. Покрyтия наносили из боковой мишени (катода), путем распыления (Al), в среде молекулярного азота при $P = 0,7$ Па, время осаждения 4 мин., ток дуги 80 А, потенциал смещения на положку подавался от ВЧ генератора (мощностью 12,5 кВт), значение его составляло 30 В. Расстояние от положки до испаряемой мишени составляло 350 мм.

2.1.4. Осаждение тонкой пленки оксида цинка с примесью алюминия ZnO:Al

Выращивание из водного раствора нановолокон ZnO с ярко выраженной ориентацией и другие типы наноструктур исследовались многими учеными [103, 106]. Для этого типа наращивания необходим начальный слой оксида цинка для инициализации однородного наращивания ориентированных наностержней. Для этой цели могут использоваться растворы $ZnO(NO_3)_2$ и гексаметилентетрамин:



Ионы гидроокиси образуются разложением гексаметилентетрамина; они вступают в реакцию с Zn^{2+} с образованием оксида цинка. Следующим шагом является выращивание наностержней оксида цинка из водного раствора при низкой температуре.

Тонкие пленки оксида цинка, необходимые для последующего получения наноструктур, наращивались на кремниевых подложках при помощи системы радиочастотного магнетронного распыления. Перед началом осаждения пленок оксида цинка в камере создавался вакуум давления $P = (3 \cdot 10^{-6} \sim 5 \cdot 10^{-2} \text{Па})$.

В исследовании, в качестве мишени использовался диск беспримесного оксида цинка (99,99 %) диаметром 0,10 м. Мощность распыления составляла около 200 Вт. Расстояние от мишени до подложки было равным 0,10 м. Скорость потоков газов аргона и кислорода равны 0,12 и 0,08 м/с соответственно. Пленки осаждалась при скорости около 3 нм/мин. Толщина слоев составляла приблизительно 5 нм. Наноструктуры оксида цинка с примесью алюминия были препарированы с использованием водных растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, и $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH.Si}(\text{CH}_3)_3$. Образцы 1-4 с концентрацией примесей 0, 1, 4, 8%, были получены добавлением в раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0; $2,67 \cdot 10^{-7}$; $8,0 \cdot 10^{-7}$; $13,33 \cdot 10^{-7}$ м. После получения, образцы высушивались в печи при 350 К в течение 5 часов.

Омические контакты были получены осаждением алюминия на поверхность пленок оксида цинка и на заднюю поверхность кремниевой подложки в вакууме.

2.2. Методы исследования структуры покрытий

2.2.1. Исследование топографии поверхности покрытий Рельеф поверхности исследовался методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) [107, 135-138] на микроскопах РЭМ-103-Э и РЭМ-103-01 («СЭЛМИ», Сумы, Украина). В основу метода положено сканирование электронным лучом в X- и Y-направлениях поверхности объекта (использовались детекторы рентгеновского излучения). Исследования проводились в рабочем вакууме $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па. Область сканирования располагалась перпендикулярно главной оптической оси. Поскольку образцы имели шероховатую поверхность, то их топографическая съемка проводилась в режиме большой глубины фокуса при увеличениях $M = 5000-10000$. Основная часть фотографий получена в режиме отраженных электронов. Режим вторичных электронов применялся для получения информации об участках образца со сложным рельефом [108, 109, 139-141]. Одновременно для изучения морфологии и структуры поверхности покрытий использовался электронно-ионный сканирующий микроскоп Quanta 2003D (БелГУ, Белгород, Российская Федерация), оснащенный рентгенофлуоресцентным микроанализатором EDAX с программным обеспечением.

2.2.2. Исследование фазового состава покрытий

Исследования фазового состава, структуры проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном излучении Fe- K_{α} и Cu- K_{α} с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Числовые значения межплоскостных расстояний d_{HKL} рассчитывались с учетом углов 2θ (дифракционные максимумы рентгенограммы) по уравнению Вульфа-Брегга [110, 142-145]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.7)$$

где θ – угол Брэгга;

n – порядок отражения.

Тип решетки кубических материалов определялся по ряду чисел

$$\theta = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_k}, \quad (2.8)$$

где θ_k – угол данной линии;

θ_i – угол предыдущей линии.

Параметр решетки a_{hkl} рассчитывался из соотношения:

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.9)$$

Индицирование ромбоэдрической сингонии в гексагональных осях носит более сложный характер, поскольку квадратичная форма отношения квадратов синусов превращается в ряд целых чисел лишь для набора плоскостей $hk0$ или $00l$ [146-148].

Расчет параметров решетки a и c для ромбоэдрической сингонии проводится по соотношениям:

$$a_{hkl} = \frac{l}{\theta} \sqrt{\frac{h^2 + hk + k^2}{3}}, \quad (2.10)$$

$$c_{hkl} = \frac{\sqrt{3} \times L \times a_{hko} \times l}{\sqrt{12 \times a_{hko}^2 \times \sin^2 \theta - 4l^2 \times (h^2 + hk + k^2)}}. \quad (2.11)$$

Если на рентгенограмме проявлялись фазы, структуру которых указанными методами определить невозможно, то можно идентифицировать каждую фазу сравнением углов дифракции θ (или межплоскостных расстояний d_{hkl}) с данными для тех фаз, которые ожидаются в образце (согласно результатам элементного анализа и фазовых диаграммам).

Для этого в работе использовались справочные таблицы межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий, а также компьютерная база

данных PCPDFWIN. Количественный фазовый анализ состоит в определении присутствия одной или нескольких фаз в многофазных соединениях и основан на том, что интегральная интенсивность линий каждой фазы пропорциональна объемной доле данной фазы в смеси.

При этом проводится количественное сравнение интенсивностей линий различных фаз друг с другом или с интенсивностью линий эталона, полученных в тех же условиях. Для выделения аналитических линий каждой фазы, по которым производится сопоставление интенсивностей, необходимо предварительно провести качественный фазовый анализ. Обычно в качестве аналитической линии выбирается наиболее интенсивная линия данной фазы, свободная от наложения других линий [149].

Интегральная интенсивность отражения hkl при съемке на дифрактометре с фокусировкой по Брэггу-Брентано определяется по формуле:

$$I_{hkl} = k \times P(\theta_{hkl}) \times F^2_{hkl} \frac{1}{2\mu} p_{hkl} \frac{v}{V^2}, \quad (2.12)$$

где k – постоянная для всех линий дифрактограммы величина;

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \text{ – угловой фактор;}$$

F_{hkl} – структурный фактор (с учетом теплового множителя);

μ – коэффициент линейного ослабления;

p_{hkl} – фактор повторяемости;

$V_{я}$ – объем элементарной ячейки;

v – объемная доля данной фазы.

Для смеси двух кристаллических фаз α и β имеем выражение:

$$\frac{I^{\alpha}_{hkl}}{I^{\beta}_{h1k1l1}} = \frac{P(\theta^{\alpha}_{hkl})(F^{\alpha}_{hkl})p^{\alpha}_{hkl}(V^{\beta}_{\lambda})^2}{P(\theta^{\beta}_{h1k1l1})(F^{\beta}_{h1k1l1})p^{\beta}_{h1k1l1}(V^{\alpha}_{\lambda})^2} \cdot \frac{v_{\alpha}}{v_{\beta}} = K_{\alpha\beta} \frac{v_{\alpha}}{1-v_{\alpha}}. \quad (2.13)$$

Если структура и состав каждой фазы известны, то значение

коэффициента $K_{\alpha\beta}$ можно определить расчетным путем и, по найденному из опыта отношению интенсивностей $\frac{I_{HKL}^{\alpha}}{I_{H_1K_1L_1}^{\beta}}$, определить объемную (а зная плотности фаз – и весовую) долю α -фазы.

Данный метод расчета может быть обобщен и может использоваться для определения количества каждой из фаз в многофазной смеси. Для этого необходимо измерить интенсивности аналитических линий для всех n фаз и составить систему n уравнений

$$\frac{I_1}{I_2} = K_{1,2} \frac{v_1}{v_2}; \frac{I_2}{I_3} = K_{2,3} \frac{v_2}{v_3}; \dots; \frac{I_{n-1}}{I_n} = K_{n-1,n} \frac{v_{n-1}}{v_n}; \sum_{i=1}^n v_i = I. \quad (2.14)$$

Решив данную систему уравнений можно найти объемную долю каждой фазы. Используя рентгеновские лучи разной длины волны (от 0,2 до 0,05 нм) и, следовательно, разной проникающей способности, можно анализировать состав и структуру материала на расстоянии от поверхности [150-152]. Известно, что при данном излучении при съемке от плоской поверхности образца глубина проникновения рентгеновского луча в материал t подчиняется соотношению:

$$t = \frac{\ln(I_0/I)}{\mu} \frac{\sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)}, \quad (2.15)$$

где I_0, I – интенсивность соответственно падающего и отраженного луча;

μ – линейный коэффициент поглощения;

θ – угол дифракции;

α – угол наклона исследуемой поверхности к направлению первичного луча.

Из этого соотношения следует, что толщина исследуемого слоя материала, при данном излучении, определяется углом наклона падающих на образец рентгеновских лучей.

При наклонных съемках первичный пучок проходит в исследуемом материале расстояние $t/\sin\alpha$, отраженный – $t/\sin(2\theta - \alpha)$. Полный путь

рентгеновского луча в материале

$$x = \frac{t}{\sin \alpha} + \frac{t}{\sin(2\theta - \alpha)} = t \frac{\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)}{\sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)}, \quad (2.16)$$

толщину t рассеивающего слоя можно оценить по формуле (2.15). При анализе тонких поверхностных слоев в формулы для оценки толщины эффективно рассеивающих слоев необходимо вводить поправки, связанные с отклонением поверхности от идеально гладкой. Рентгеновский дифракционный метод позволяет измерять напряжения в каждой точке поверхности объекта при любом распределении напряжений. Существуют различные способы определения макронапряжений (способ суммы главных напряжений, способ одной наклонной съемки, способ нескольких наклонных съемок), однако все они могут быть объединены в рамках так называемого $\sin^2 \psi$ -метода [109, 153-156]. При рентгеновском способе измерения деформации толщина отражающего слоя h мала (обычно $10 \div 20$ мкм), поэтому для такого тонкого слоя в соответствии с представлениями теории упругости компоненту главных напряжений σ_z , нормальную к поверхности образца, можно принять равной нулю. Строго говоря, даже при указанной глубине проникновения рентгеновских лучей величина $\sigma_z \neq 0$. Однако ошибка, вносимая таким допущением, не превышает $1 \div 2$ %.

2.2.3. Метод определения толщины пленок ZnO и AlN

Толщина пленок имеет огромное и прямое влияние на физические свойства пленок.

Существуют различные методы измерения толщины осажденной пленки, включая электрический, весовой метод, метод интерференции, рентгеновский метод и т.п. В качестве метода измерения в исследовании применялся весовой метод с использованием чувствительных электрических весов с

чувствительностью 10 гм. Образец взвешивают до и после осаждения и толщина пленки определяется из разницы между двумя взвешиваниями по формуле [105, 157]:

$$T = \frac{\Delta\mu}{S \cdot S_0}, \quad (2.17)$$

где T – средняя толщина пленки (1 мкм);

$\Delta\mu$ – разность масс (г);

S – площадь образца (см²);

S_0 – плотность пленочного материала, для оксида цинка равна 5,7 г/см².

2.2.4. Исследование оптических свойств исследуемых пленок

Оптические исследования полупроводниковых пленок селенида кадмия и цинка проводились на спектрофотометре с помощью спектрофотометра England (1000 Series Cecil 1021), в следующих диапазонах длин волн: $\lambda = (350-1000)$ нм. Снимались спектральные зависимости коэффициента пропускания $T(\lambda)$. В дальнейшем по полученным спектрам в области сильного поглощения света с использованием соотношения Ламберта рассчитывались спектральные распределения коэффициента поглощения пленок. Оно может быть использовано для определения E_g прямозонных материалов. К ним относятся пленки халькогенидов [158-160].

Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g оксида цинка нами было использовано следующее соотношение:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.18)$$

где A – некоторая константа, которая зависит от эффективной массы носителей заряда в материале;

$h\nu$ – энергия оптических квантов;

α – Коэффициент поглощения материала.

Из этого уравнения следует, что экстраполяция линейной части графика $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ на ось энергий позволяет определить ширину запрещенной зоны полупроводника. Спектры поглощения пленок ZnO, находились нами по спектрам пропускания и отражения света с использованием соотношения [109, 152]:

$$\alpha_i = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \frac{[(1-R)^4 + 4R^2T^2]^{1/2}}{2T} \right) \right). \quad (2.19)$$

2.3. Препарирование солнечных фотоэлементов

В результате осаждения пленок оксида цинка на кремниевые подложки, были изготовлены солнечные фотоэлементы. Такой солнечный элемент представляет собой гетероструктуру $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$.

Изготовление солнечных фотоэлементов проводилось в несколько этапов. В начале готовились подложки.

Для этого использовалась монокристаллическая кремниевая пластина р-типа с ориентацией плоскости поверхности параллельно кристаллографической плоскости (111). Пластина разрезалась на прямоугольники, размерами 1 x 2 см. Эти подложки и использовались в качестве подложек для создания солнечных элементов [118, 122, 161-164].

На следующем этапе проводилась очистка образцов для удаления загрязнений и получения хорошей адгезии пленки оксида цинка на кремниевой подложке [119-122, 165].

Очистка также должна обеспечить однородную поверхность для осаждения. Стекланные подложки очищались путем погружения в раствор трихлорэтилена на 10 мин и затем промывались деионизированной водой. После этого подложки погружались в ацетон на 5 мин и вновь промывались деионизированной водой, после чего они были просушены сухим воздухом.

Известно, что кремний самопроизвольно окисляется, если его подвергнуть воздействию атмосферы даже на сравнительно короткий промежуток времени. На поверхности образуется микропленка оксида кремния, который является диэлектриком, и препятствует движению носителей заряда к следующей поверхности и влияет на омическую электропроводность.

Для устранения этого негативного эффекта все нежелательные оксиды удалялись с помощью химического травления в (1HF: 10H₂O). Кремниевые подложки помещались в этот раствор на 20 с, раствор перемешивался для обеспечения полного взаимодействия с поверхностью. После этого поверхности промывались кипяченной деионизированной водой в течение 4 мин для удаления отрицательных ионов фторида, затем высушивались и помещались в вакуумный контейнер. После нанесения ZnO на поверхность Si пластин поверх него формировался омический контакт из Al. Он наносился при помощи специальной маски с отверстиями диаметром по 1 мм в вакууме. Использовался Al чистотой 99,99 %. Для изучения характеристик солнечных элементов и определения их эффективности гетеропереход подсоединялся к электрическому контуру при помощи серебряной токопроводящей пасты, которая обеспечивала контакт с передней и тыльной поверхностями фотоэлемента [166].

2.3.1. Методы изучения электрических свойств покрытий и солнечных элементов

Для измерения вольтамперных характеристик солнечного фотоэлемента была использована схема, изображенная на рис. 2.3 а. В качестве источника света был применен вольфрамовый элемент (Вт) размещенный на некотором расстоянии от солнечного фотоэлемента. Излучение проходило сквозь стеклянную емкость с водой для поглощения тепла [108, 167]. Для изучения спектральных характеристик фотоотклика, измерялся фототок солнечных элементов.

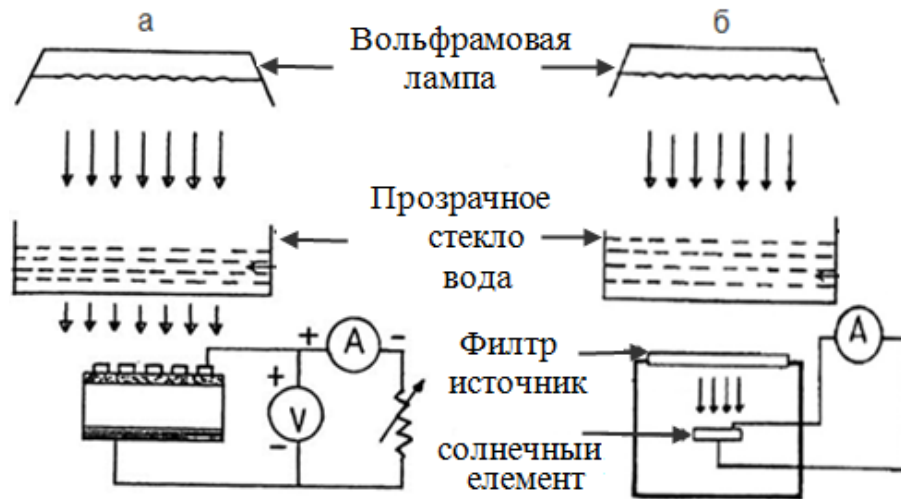


Рис. 2.3. Схема для измерения оптического тока солнечного фотоэлемента - а, Система для измерения спектральны характеристик солнечных фотоэлементов - б. После измерения тока короткого замыкания ($I_{кз}$) и напряжения разомкнутой цепи $U_{хх}$ определялась эффективность солнечного фотоэлемента

Для получения монохроматического света использовались светофильтры. Для концентрирования света перед тем, как он попадет на фотоэлемент, была применена линза (рис.2.3, б). Электрические измерения параметров солнечных элементов включали измерения темновых ВАХ для определения коэффициента выпрямления и фактора идеальности фотоэлемента.

2.3.2. Определение и расчет характеристик солнечных фотоэлементов

Вольтамперные характеристики (ВАХ) получены путем построения диаграмм выходного тока как функции напряжения. Суммарный ток, текущий по контуру в присутствии света равен

$$I = I_0 \left[e^{\frac{qV}{AKT} - 1} \right] - I_L, \quad (2.20)$$

где I_0 – обратный ток насыщения;

A – диодный фактор качества;

I_L – вырабатываемый фототок.

Рассмотрим основные характеристики, которые играют важную роль для функционирования солнечного фотоэлемента [122-123, 168].

Ток короткого замыкания I_{sc} – это ток, полученный, когда солнечный фотоэлемент коротко замкнут, или другими словами, когда прикладывается напряжение к фотоэлементу. Следовательно, данное уравнение тока приводится к значению:

$$I_{sc} = -I_L \quad (2.21)$$

т.е. ток короткого замыкания равен вырабатываемому фототоку I_L . Ток короткого замыкания обычно представляется как плотность тока J_{sc} , измеряется в $\text{мА}/\text{см}^2$ и рассчитывается по формуле:

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{S}, \quad (2.22)$$

где S – площадь солнечного фотоэлемента.

Напряжение разомкнутого контура V_{oc} или напряжение холостого хода – это напряжение, полученное, когда ток равен нулю.

Другими словами, это напряжение, полученное в том случае, когда к клеммам солнечного фотоэлемента прикладывается бесконечная нагрузка. Напряжение разомкнутой цепи V_{xx} измеряется в мВ и описывается соотношением [169-172]:

$$V_{xx} = A \left[\frac{kT}{q} \right] \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right), \quad (2.23)$$

Коэффициент заполнения FF . Его можно наблюдать тогда, когда V_m и I_m являются максимальным напряжением и током, которые можно получить. Соответствующая мощность выражается следующим образом:

$$P_m = V_m I_m \quad (2.24)$$

Эта точка находится там, где прямоугольник с наибольшей площадью может быть помещен под ВАХ.

Отношение предельной выходной мощности ($V_m I_m$) к переменной выходной мощности ($V_{xx} I_{sc}$) называется коэффициентом заполнения FF солнечного фотоэлемента и выражается формулой:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{xx} I_{sc}} \quad (2.25)$$

Коэффициент полезного действия (КПД) η солнечного фотоэлемента определяется как отношение фотогоальванически генерируемой выходной мощности к мощности падающего на него светового потока.

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{xx} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \times 100\% \quad (2.26)$$

Если суммарная мощность излучения, падающая на фотоэлемент P_{in} равна 100, КПД становится равным:

$$\eta = V_{xx} I_{sc} FF \quad (2.27)$$

2.4. Моделирующая программа SCAPS-1D

SCAPS-1D, сокращенно от «Одномерное моделирование емкости солнечного элемента», является прикладной программой Windows, разработанной под руководством Марка Бургельмана в университете Гента. Программа, моделирующая солнечные элементы, хранится в файле ASCII, которая может быть прочитана или полностью отредактирована при помощи графического интерфейса пользователя SCAPS-1D [126, 128, 173-175]. Программа была разработана для реалистического моделирования электрических характеристик (постоянный ток и переменный ток) тонкопленочных солнечных элементов с гетеропереходом. Программа использовалась в основном для тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe и Cu(In,Ga)Se₂ [127-129, 176]. Программа представляет собой множество панелей, в которых пользователь может устанавливать параметры или в которых показываются конечные результаты. Программа позволяет промоделировать следующие характеристики материалов: ВАХ ($I-V$), вольт-фарадная характеристика ($C-V$), зависимость емкости от частоты (частотная характеристика) ($C-f$) и зависимость величины квантового выхода от длины волны ($Q(\lambda)$). При каждом вычислении действующий параметр (V , f или I) изменяется в заданном диапазоне, в то время как другие параметры имеют значения, указанные в рабочей таблице [129-130, 177]. Пользователь может установить свойства промежуточных полупроводниковых слоев (максимум 7) нажатием кнопки «Добавить слой» (Add Layer) на панели определения солнечного элемента. Описание характеристик слоев открывается в новом окне. Пользователь может ввести название и свойства слоя, к примеру, E_g , толщина слоя, χ , и т.п. Экспоненциальный закон поглощения предполагается для всех полупроводниковых слоев.

Характеристика поглощения может быть взята из определенного файла пользователя [128, 131-133, 178]. Как упоминалось выше, программа должна соответствовать нескольким требованиям для реалистичного моделирования поликристаллических гетеропереходов. Проанализируем эти характеристики, используемые в SCAPS.

LAYER 2 n-ZnO

thickness (um)

Layer Composition Grading Type uniform pure A(y=0)

The layer is pure A; y= 0. uniform

Property P of the pure material pure A(y=0)

| | |
|---|-----------|
| bandgap (eV) | 3.30 |
| electron affinity (eV) | 4.450 |
| dielectric permittivity (relative) | 9.000 |
| CB effective density (1/cm ³) | 2.200E+18 |
| VB effective of states (1/cm ³) | 1.800E+19 |
| electron thermal velocity(cm/s) | 1.000E+7 |
| hole thermal velocity (cm/s) | 1.000E+7 |
| electron mobility (cm ² /Vs) | 2.000E+2 |
| hole mobility (cm ² /Vs) | 1.800E+2 |

donor density ND(1/cm³)

acceptor density NA (1/cm³)

Absorption model

alpha (y=0) from model from file

absorption constant A (1/cm eV^{1/2})

absorption constant B (eV^{1/2}/cm)

Recombination model

Band to band recombination

| | |
|--|----------|
| Radiative recombination coefficient (cm ³ /s) | 0.000E+0 |
| Auger hole capture coefficient (cm ⁶ /s) | 0.000E+0 |
| Auger hole capture coefficient (cm ⁶ /s) | 0.000E+0 |

Recombination at defects

none

Рис. 2.4. Панель определения свойств слоев (Layer properties definition panel)

Defect 1 of layer 1

defect type Neutral

capture cross section electrons (cm²)

capture cross section holes (cm²)

energetic distribution Single

reference for defect energy level Et Above EV (SCAPS < 2.7)

energy level with respect to Reference (eV)

characteristic energy (eV)

Nt grading dependent: on composition y: Nt (y) uniform

pure A (y=0) pure B (y=1)

Optical capture of electrons

| | |
|------------------------------------|----------|
| refractive index (n) | 3.000 |
| effective mass of electrons (rel.) | 1.000E+0 |
| effective field ratio | 1.00E+0 |
| cut off energy (eV) | 10.00 |

optical electron capture cross sections file:

Optical capture of holes

| | |
|--------------------------------|----------|
| refractive index (n) | 3.000 |
| effective mass of holes (rel.) | 1.000E+0 |
| effective field ratio | 1.00E+0 |
| cut off energy (eV) | 10.00 |

optical hole capture cross sections file:

Рис. 2.5. Панель параметров дефектов, создающих глубокие энергетические уровни (Deep bulk level defects panel)

В каждом слое можно определить тип (донор или акцептор) и концентрацию мелких центров; они полностью ионизированы и не участвуют в рекомбинации. Можно определить до трех глубоких рекомбинационных уровней. Рекомбинация на этих уровнях и их положение описываются моделью Шокли-Рида-Холла (SRH), исходя из которой их заряд определяется энергетическим положением уровня и его типом (донор или акцептор, или нейтральный дефект, центр не имеющий заряда).

Уровни могут быть распространены в запрещенной зоне (монокристаллический уровень, равномерное распределение уровней, Гауссово или экспоненциальное распределение).

Концентрация мелких или глубоких уровней может изменяться пространственно (равномерно, скачками, линейно или экспоненциально) [130, 134, 135, 153].

Рис. 2.5 демонстрирует панель, которая появляется после нажатия кнопки «Рекомбинация на дефектах» (Recombination at Defects) на панели определения свойств слоев.

На этой панели пользователь может определить тип дефектов (донор, акцептор, нейтральный), сечение захвата электронов и дырок (σ_n , σ_p), распределение дефектов энергии, расположение их запрещенной зоны и концентрацию дефектов. Квазиуровни Ферми могут быть зазрывными на границах слоев. Рекомбинация через приграничные состояния моделируется с использованием теории Пауэлза-Ванхутта. Эта теория является дополнением классической модели Шокли-Рида-Холла относительно рекомбинации в объеме. Согласно этой модели приграничные состояния сообщаются с четырьмя зонами вместо двух (классическая теория), т.е. зоной проводимости и валентной зоной обоих полупроводников на границе. Вероятность заполнения пограничных состояний определяется четырьмя концентрациями носителей вместо двух [130, 136-138, 154]. Пограничные состояния характеризуются поверхностной плотностью, энергетическим уровнем и четырьмя сечениями захвата. В программе SCAPS пограничные состояния могут быть распределены по энергии так же, как и объемные состояния [128, 130, 155-158].

Кнопка «Границы» (interfaces) на панели определения солнечного элемента, используемая для задания свойств пограничных состояний, становится активной после выбора как минимум двух слоев СЭ.

В SCAPS квантовая эффективность определяется путем изменения плотности тока (дважды). Первый раз – в рабочей точке при определенном напряжении смещения и освещенности СЭ, а второй раз – в условиях рабочей точки с числом монохроматических фотонов, разложенных в спектр.

Оба значения вычитаются и представляются как квантовая эффективность [127-128, 159-161].

Для того чтобы смоделировать последовательное и параллельное сопротивления СЭ, они должны быть добавлены в качестве внешнего элемента устройства [127, 129, 134, 138, 162].

Выводы к разделу 2

1. В соответствии с целью диссертационной работы для получения тонких пленок беспримесного и легированного оксида цинка, а также пленок нитрида алюминия были использованы методы CVD, магнетронное распыление и золь-гель метод. Эти методы обеспечивают высокое кристаллическое, низкий уровень загрязнения материала неконтролируемыми примесями и состав, близкий к стехиометрическому.
2. При исследовании морфологии поверхности и структурно-фазового состояния, кристаллической структуры полученных пленок (ZnO, ZnO:Al, AlN) использовались методы:
 - растровой электронной микроскопии (исследования морфологии поверхности, определение размеров зерен);
 - рентгенографии (исследование фазового состава, определение размера ОКР);
 - рентгеноспектрального анализа (определение элементного состава пленок).
3. Для исследования оптических свойств пленок оксида цинка с примесью и без примеси алюминия использовался спектрофотометрический метод.

4. Электрофизические свойства пленок ZnO и ZnO:Al изучались четырехконтактным методом.
5. Исследовались темновые и световые ВАХ солнечных элементов на основе *n*-ZnO/*p*-Si.
6. Проводилось моделирование вольт-амперных характеристик и квантовых выходов гетеропереходов ZnO/Si, ZnO/CdS/Si и ZnO/CdS/CIGS с помощью программного комплекса SCAPS-1D.

РАЗДЕЛ 3

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ZnO(ZnO: Al) И НИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Данный раздел включает представление, анализ и обсуждение экспериментальных результатов, полученных при изучении структуры, морфологии поверхности беспримесных пленок ZnO и пленок оксида цинка с примесью алюминия (ZnO: Al), полученных методом CVD. Эти результаты сравниваются с данными, полученными при использовании золь-гель-метода и магнетронного распыления. В этом разделе также проведен комплексный анализ характеристик пьезоэлектрических материалов на примере тонких пленок нитрида алюминия, а именно: исследована морфология поверхности конденсатов, проведен рентгеноструктурный анализ. Также были проведены исследования электрофизических и оптических свойств пленок ZnO (ZnO:Al) и AlN. Кроме того, для пленок нитрида алюминия были проведены исследования микротвердости конденсатов, измерение их емкостно-частотных характеристик.

3.1. Морфология поверхности

3.1.1. Морфология поверхности беспримесных пленок оксида цинка [180, 189, 191, 196] В результате исследований установлено, что беспримесные пленки оксида цинка, полученные при максимальной температуре 773 К методом CVD, отличаются от слоев, полученных при температуре, меньшей 623 К. Они различаются как по внешнему виду, так по свойствам. Так, все конденсаты, полученные в диапазоне температур $T_s = 573 - 723$ К, матовые, белого цвета, проводят электрический ток. Конденсаты же, полученные при $T_s = 773$ К, имеют вид блестящей пленки коричневого цвета с диэлектрическими свойствами. Как показали дальнейшие рентгеновские исследования, они отличаются и по своей структуре. Кроме того, было изучено влияние отжига на структуру полученных пленок. На рис. 3.1 представлены типичные электронно-микроскопические снимки поверхности пленок ZnO.

Анализ микроструктуры показал, что пленки оксида цинка, полученные методом CVD, имеют гранулообразную структуру (табл. 3.1). С увеличением температуры подложки размер зерен увеличивается. Размеры зерен во всех образцах после отжига увеличились от 0,1-0,2 до 1-1,5 мкм

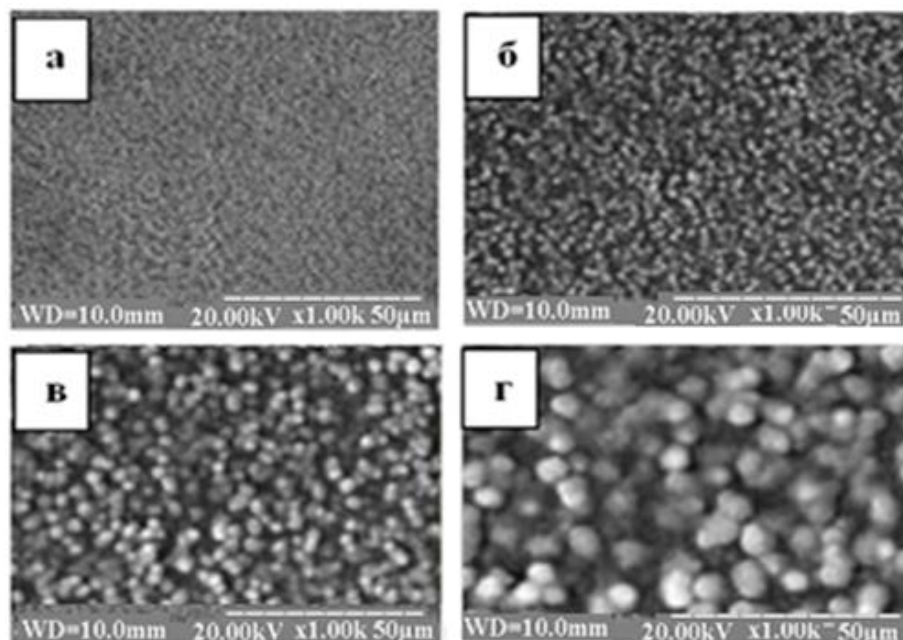


Рис. 3.1. Морфология поверхности пленок ZnO, полученных методом CVD при температурах подложки T_s , К: 573 (а); 623 (б); 673 (в); 723 (г)

На рис 3.2 представлены микрофотографии поверхности пленок оксида цинка, а также их фрактограммы. Из рисунка видно, что при повышении температуры конденсации размер кристаллитов заметно увеличивается размера зерна от 0,5 мкм до 3 мкм. Дифрактограммы демонстрируют изменение механизмов роста от послойного к столбчатому. Кроме того, при росте температуры конденсации наблюдается большая структурированность пленок и улучшается их качество.

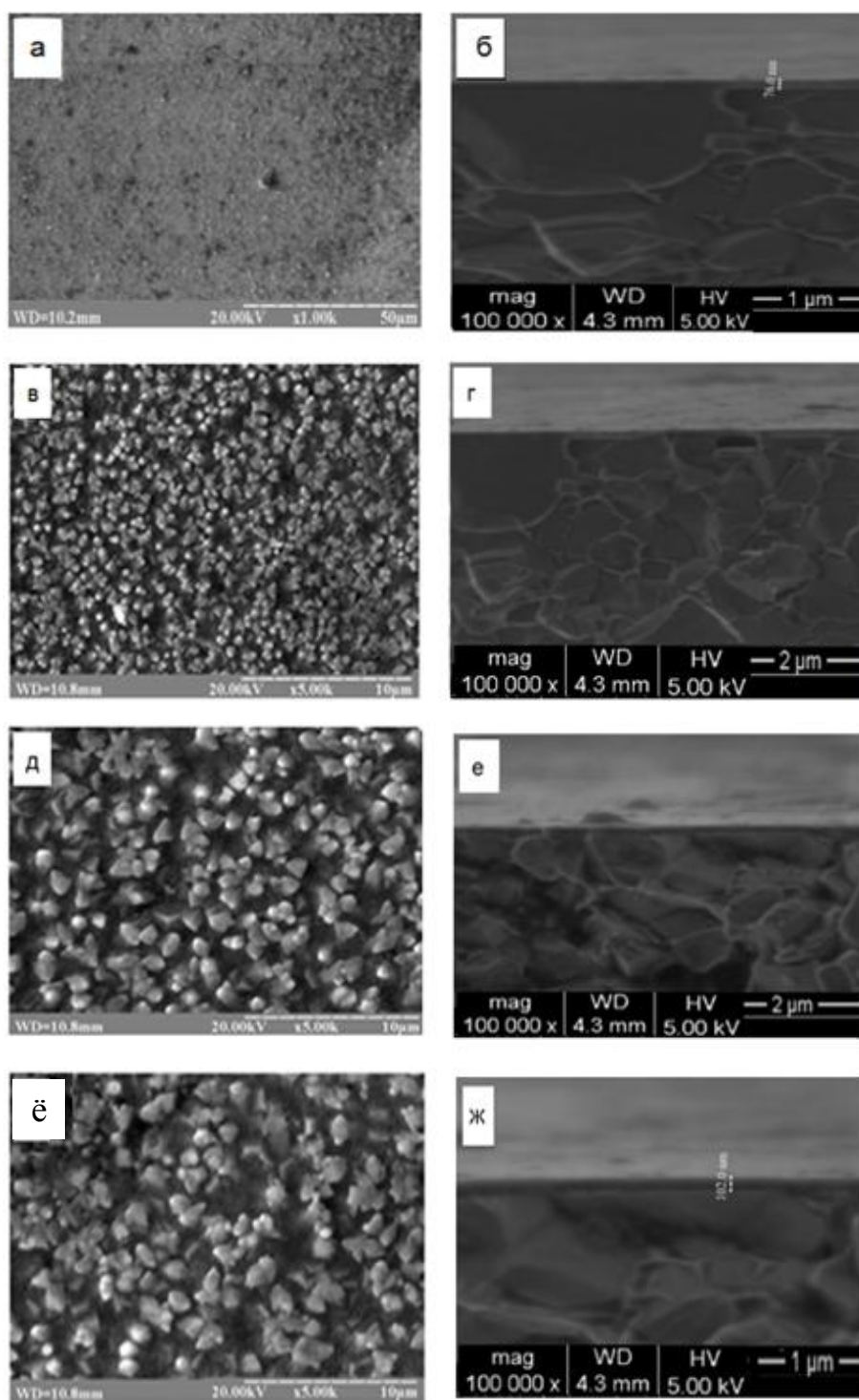


Рис. 3.2. Морфология поверхности и фрактограммы пленок ZnO при различных температурах конденсации, T_s , К: 573 (а, б); 673 (в, г); 723 (д, е); 773 (ё, ж)

Из рис. 3.3 видно, что пленки, полученные золь-гель методом, в отличие от метода CVD, имеют иную текстуру, размер их зерна несколько ниже, также наблюдается некоторое ухудшение качества самих конденсатов. Это можно объяснить тем, что методом CVD можно контролировать следующие параметры: качество пленки, время осаждения, воздушный поток. Проведенные исследования показывают, что зерна оксида цинка подвергаются некоторым изменениям после отжига. На рис. 3.3 приведены микроснимки пленок ZnO, полученных золь-гель методом.

Таблица 3.1

Характеристики покрытий из оксида цинка, полученного методом CVD, при различных температурах

| T_s , К | V , нм/мин | Размер зерен, нм | Элементы поверхности |
|-----------|--------------|------------------|--|
| 573 | 8,25 | 475 | Сплошная пленка со следами округлых гранул |
| 623 | 8,618 | 495 | Округлые гранулы |
| 673 | 10,64 | 532 | Округлые гранулы |
| 723 | 21,67 | 650 | Гранулы в виде объемных трапеций |
| 773 | 22,75 | 910 | Гранулы в виде тетраэдров |

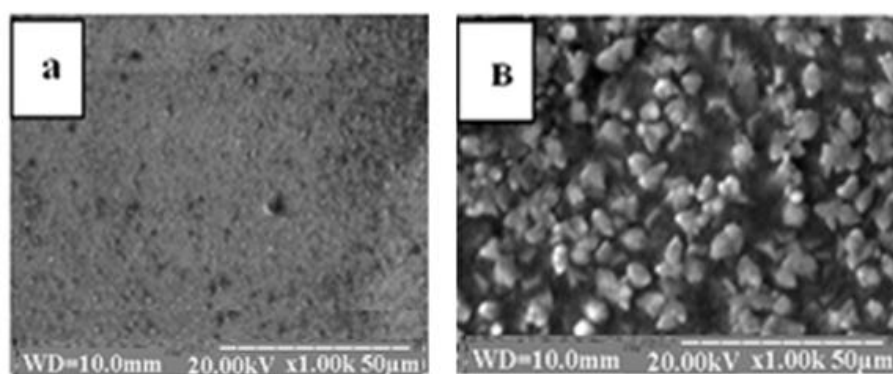


Рис. 3.3. Микрофотографии поверхности оксида цинка, полученных золь-гель методом, T_s , К: 573 (а); 623 (б)

На рис. 3.4 приведен график зависимости значений ОКР от температуры сублимации пленок оксида цинка, полученных методами CVD и золь-гель

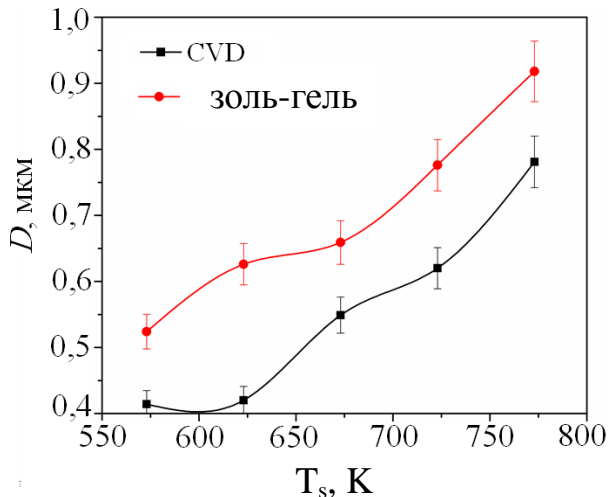


Рис.3.4. Температурная зависимость размеров ОКР при разных методах получения пленок ZnO

Как видно из рисунка, золь-гель метод получения пленок позволяет осаждать конденсаты необходимого соединения с большими размерами областей когерентного рассеивания, что может быть объяснено тем, что в процессе осаждения используется золь, в котором дисперсность частиц более высокая, чем в методе CVD.

3.1.2. Морфология поверхности осажденных пленок ZnO:Al [190,191]

Микроснимки, приведенные на рис. 3.4, позволяют сравнить морфологию поверхности пленок ZnO и конденсатов с примесью алюминия. Сравнительные электронно-микроскопические исследования проводились на беспримесном оксиде цинка и оксиде цинка с примесью алюминия (0 %, 1 %, 4 % и 8 %). Из рисунка видно, что зерна плотно упакованы и гладкая поверхность была получена при содержании примеси алюминия 4 % [131]. Уменьшение размера зерен в легированных слоях ZnO:Al четко наблюдается на микроснимках (рис. 3.5 а – в). Этот рисунок демонстрирует изменение морфологии поверхности беспримесных пленок и пленок с примесью алюминия (1 – 8 %). Было обнаружено, что пленка легированного оксида цинка имеет преимущественно столбчатую форму (гексагональные частицы оксида цинка показаны на рис. 3.5 б – в).

Микроснимки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, показывают, что средний размер зерен уменьшается с

увеличением процентного содержания примеси алюминия. Межузельный цинк играет важную роль в контроле роста зерен оксида цинка. Возможно, алюминий является замедляющей силой в структуре вюрцита в противовес движущей силе роста зерен и становится очевидным, что алюминий играет важную роль в уменьшении размера зерен оксида цинка.

3.1.3. Влияние примеси алюминия и быстрой фототермической обработки на структуру и свойства нанокристаллических пленок ZnO [189]

На рис. 3.5 представлено влияние примеси алюминия на морфологию поверхности пленок оксида цинка, осажденных на кремниевые подложки методом магнетронного распыления. Морфология беспримесных пленок ZnO представлена на рис. 3.5 а. Введение Al с концентрацией 1% приводит к уменьшению средних размеров наночастиц приблизительно до 100 нм (рис. 3.5 б) по сравнению с беспримесными пленками оксида цинка (0 % Al). Увеличение содержания примеси алюминия от 1 до 8 % приводит к увеличению размера зерна (рис. 3.6 в и г). На рис. 3.6 в представлен снимок, полученный с использованием растрового электронного микроскопа пленок оксида цинка с 4 % примеси алюминия после быстрой фототермической обработки при $T_s = 823$ К. На рис. 3.6 г представлена морфология пленки оксида цинка с 8 % примесью алюминия. Увеличение концентрации алюминия в пленках ZnO с 4 % до 8 % не только приводит к увеличению размеров кристаллитов, но также вызывает изменения в структуре пленок. Этот эффект можно объяснить сегрегацией алюминия на границах зерен. Согласно экспериментальным результатам наиболее важными условиями синтеза, которые способствуют изменениям морфологии слоев ZnO, являются длительность погружения подложек (от 1 до 30 с) и количество последовательных погружений (от 1 до 4) в водный раствор.

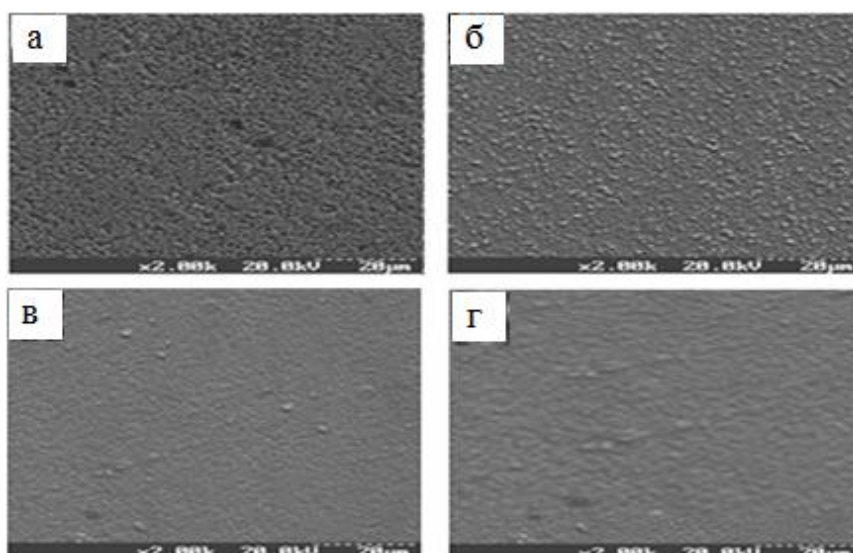


Рис. 3.5. Микроснимки беспримесных и легированных Al пленок оксида цинка, осажденных на стеклянные подложки: беспримесная пленка оксида цинка (а); пленка оксида цинка с 1 % примесью алюминия (б); пленка оксида цинка с 4 % примесью алюминия (в); пленка оксида цинка с 8 % примесью алюминия (г)

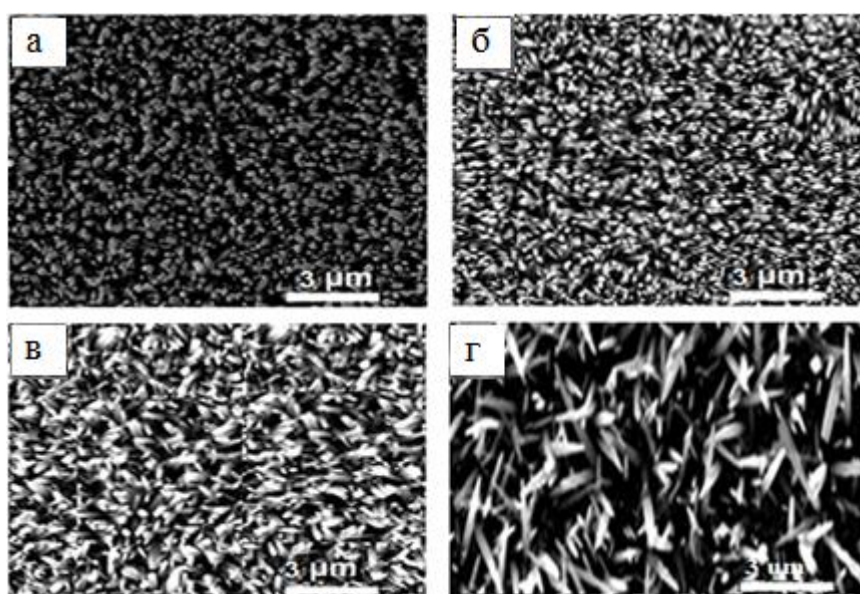


Рис. 3.6. Микроснимки чистых и легированных Al пленок оксида цинка, осажденных на стеклянные подложки: пленка оксида цинка после выращивания (а); пленка оксида цинка с примесью Al (1%) при $T_s = 923\text{K}$, 20 с (б) пленка оксида цинка с 4% примесью Al (в); пленка оксида цинка с 8% примесью Al (г), полученных методом магнетронного распыления

На рис. 3.7 приведен график зависимости размеров ОКР от концентрации алюминия в пленках.

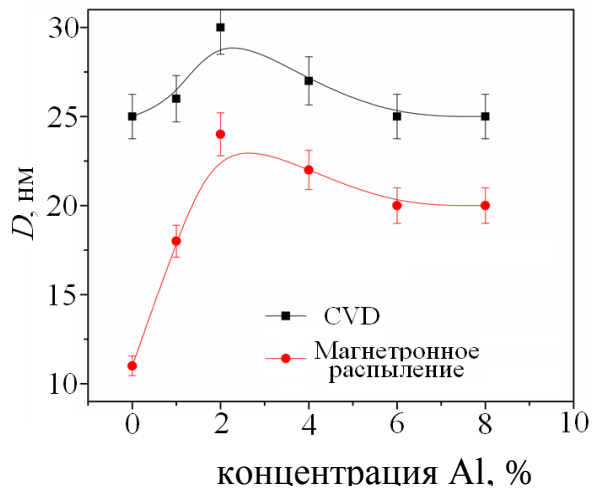


Рис. 3.7. Зависимость размеров ОКР от концентрации Al при разных методах получения пленок оксида цинка

На рисунке наблюдается, что в обоих случаях получения конденсатов при достижении значения концентрации алюминия в пленке оксида цинка 2 %, значения ОКР достигают максимального значения (23 нм - для метода CVD, 30 нм - для метода магнетронного распыления).

Однако, при дальнейшем увеличении уровня легирования пленок значения ОКР постепенно уменьшаются и стабилизируются при достижении уровня легирования 8 %. Данный эффект можно объяснить тем, что при уровне легирования 2 % происходит насыщение пленки атомами примеси. Это приводит к возникновению напряжений в решетке и генерации дополнительных дислокаций, что в свою очередь ведет к уменьшению размеров ОКР. При дальнейшем же увеличении концентрации Al происходит перенасыщение конденсатов примесью с последующим образованием преципитатов.

3.1.4. Исследование морфологии поверхности пленок нитрида алюминия [195,197]

На рис. 3.8 представлено поперечное сечение пленки нитрида алюминия на стеклянной подложке. Из рисунка можно увидеть, что пленка имеет волокнистую структуру. На рис. 3.9 представлены изображения поверхности пленки нитрида алюминия, осажденной на кремниевую подложку (а, б).

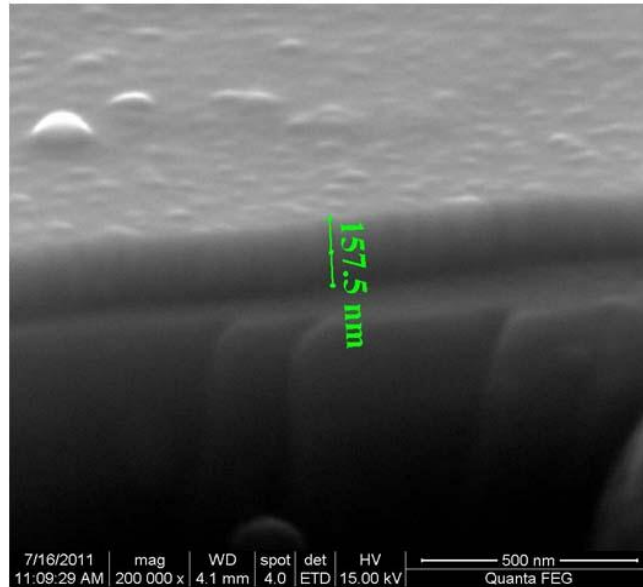


Рис. 3.8. Поперечное сечение пленки нитрида алюминия, осажденной на стеклянную подложку

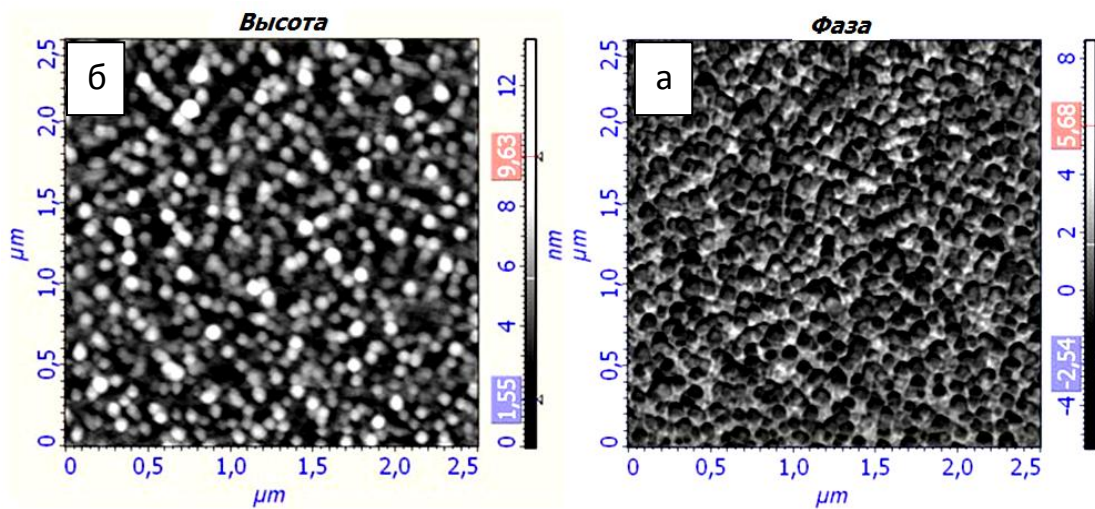


Рис. 3.9. Изображения поверхности пленки нитрида алюминия на кремниевой подложке: в режиме контраста (фазовый состав) (а); топография поверхности, полученная при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura (б)

Морфология поверхности пленок нитрида алюминия представляет нанокристаллическую поверхность с размерами зерен 50-100 нм; высота нанопиков достигает 8 нм (рис. 3.10), степень шероховатости составляет 1,3 нм.

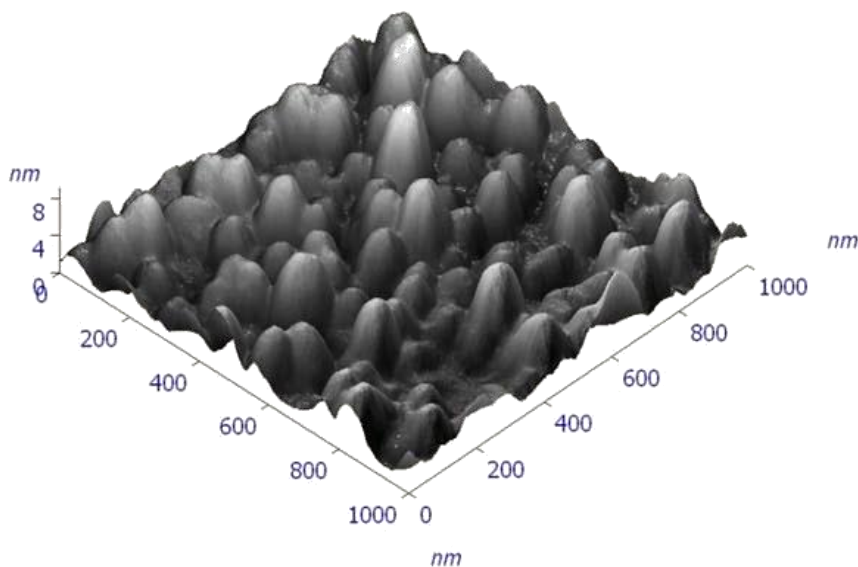


Рис. 3.10. Топография поверхности пленки нитрида алюминия, осажденной на кремниевую подложку, снятая при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura в 3D формате

3.2. Структурные исследования

3.2.1. Кристаллическая структура пленок оксида цинка [178,190]

Для изучения кристаллической структуры пленок оксида цинка применялся метод рентгеновской дифракции. На рис. 3.11 приведена дифрактограмма от пленки оксида цинка, осажденной на стеклянную подложку при температуре $T_s = 773$ К, скорости воздушного потока 2 л/мин и времени осаждения 20 мин. Присутствие четких дифракционных пиков указывает на наличие кристаллической структуры у осажденной пленки, в нашем случае структура поликристаллическая. Сравнивая интенсивности пиков и их положение относительно углов дифракции 2θ со значениями, приведенными в JCPDS [114, 115] для рентгеновской дифракции оксида цинка, мы обнаружили, что осажденная пленка имеет гексагональную решетку типа

вюрцита. На дифрактограмме отсутствуют дополнительные пики, что свидетельствует о полупроводниковой чистоте пленки. Кроме того, на рисунке можно наблюдать пик с относительной интенсивностью при угле дифракции $2\theta = 34,76^\circ$, соответствующий плоскости (002), что указывает на предпочтительное направление роста кристаллитов. Сравнивая дифракционную картину эталонного образца на рис. 3.11 и табл. 3.2, мы также находим различия в относительной интенсивности пиков.

Это относится к кристаллическим зернам в поликристалле или материале, перешедшем из аморфной фазы в кристаллическую фазу во время отжига и наращивания в предпочтительном направлении роста. В таблице 3.2 приведены результаты расшифровки дифрактограмм от образцов, полученных при различных физико-технологических условиях. Измеренные значения углов дифракции отражений, межплоскостные расстояния и расчетные значения параметров решетки оксида цинка приведены в табл. 3.2 и 3.3.

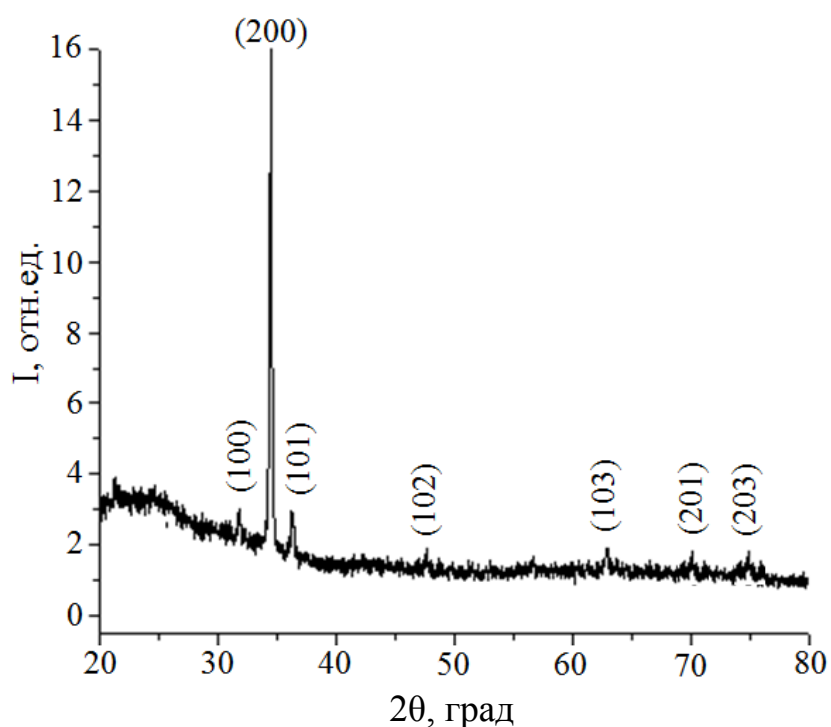


Рис. 3.11. Дифрактограмма от пленок оксида цинка

Таблица 3.2

Фазовый анализ пленок оксида цинка, полученных при температуре осаждения 573 К толщиной 0,474 мкм

| 2θ , град | I , отн. ед. | h kl | d_{hkl} , нм | данные JCPDS | | | Параметр решётки | | c/a | D , нм | $\rho, 10^{11}$ см^{-2} |
|---------------------|----------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------|--------------------------------------|---------------------|--------------|-------|-------------|-------------------------------------|
| | | | | d_{hkl} , нм | I , мм | a, c , нм | a , нм | c , нм | | | |
| 31,60 | 31 | 1 0 0 | 0,283 | 0,281 | 57 | $a=0,324$ $c=0,520$ $c/a=1,61$ | 0,3260 | 0,525 | 1,67 | 13,68 | 16,03 |
| 34,52 | 154 | 0 0 2 | 0,260 | 0,260 | 44 | | 0,325 | 0,520 | | 16,84 | 10,50 |
| 36,10 | 23 | 1 0 1 | 0,249 | 0,247 | 100 | | 0,327 | 0,540 | | 11,71 | 21,80 |
| 39,27 | - | - | 0,227 | - | - | | - | - | | 30,70 | 3,18 |
| 43,23 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - |
| 44,84 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - |
| 47,45 | 13 | 1 0 2 | 0,191 | 0,191 | 23 | | 0,327 | 0,520 | | 3,60 | 3,00 |
| 48,24 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - |
| 54,19 | 16 | 1 1 0 | 0,169 | 0,162 | 32 | | 0,319 | 0,524 | | 14,70 | 13,80 |
| 59,85 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - |
| 68,7 | 15 | 2 0 1 | 0,136 | 0,135 | 11 | | 0,321 | 0,590 | | 13,40 | 16,70 |
| 74,85 | 8 | 2 0 2 | 0,126 | 0,123 | 4 | | 0,323 | 0,590 | | 30,30 | 2,70 |

Таблица 3.3

Фазовый анализ пленок оксида цинка, полученных при температуре осаждения 773 К толщиной 0,65 мкм

| 2 θ , град | I, отн. ед. | h kl | d_{hkl} , нм | данные JCPDS | | | Параметр решётки | | c/a | D, нм | $\rho, 10^{11}$ см ⁻² |
|----------------------|-------------------|-------|-------------------|-------------------|----------|---|---------------------|--------------|--------------------------|----------|-------------------------------------|
| | | | | d_{hkl} , нм | I, мм | a, c, нм | a, нм | c, нм | | | |
| 26,79 | 29 | - | - | - | - | a=0,324 c=0,520 c/a=1,61 | - | - | 1,60 34 | - | - |
| 32,13 | 33 | 1 0 0 | 0,278 | 0,281 | 57 | | 0,327 | 0,510 | | 16,70 | 10,70 |
| 34,53 | 216 | 0 0 2 | 0,260 | 0,260 | 44 | | 0,320 | 0,514 | | 15,16 | 13,05 |
| 36,40 | 39 | 1 0 1 | 0,246 | 0,247 | 100 | | 0,325 | 0,531 | | 15,20 | 12,90 |
| 42,28 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - |
| 45,75 | - | - | - | - | - | | - | - | | - | - |
| 47,35 | 15 | 1 0 2 | 0,192 | 0,191 | 23 | | 0,326 | 0,512 | | 17,56 | 9,70 |
| 56,16 | 14 | 1 1 0 | 0,163 | 0,162 | 32 | | 0,33 | 0,533 | | 12,60 | 18,80 |
| 62,84 | 19 | 1 0 3 | 0,147 | 0,147 | 29 | | 0,319 | 0,534 | | 15,40 | 12,60 |
| 67,64 | 15 | 2 0 1 | 0,138 | 0,135 | 11 | | 0,387 | 0,542 | | 15,80 | 12,01 |
| 72,72 | 13 | 0 0 4 | 0,130 | 0,130 | 2 | 0,321 | 0,570 | 16,30 | 11,29 | | |

Можно увидеть, что полученные значения a и c несколько отличаются от стандартных значений, приведенных в JCPDS. Однако если их сравнить со значениями, полученными исследователями в [60], которые изготовили пленки оксида цинка на стеклянных подложках различными методами, то можно отметить, что результаты хорошо коррелируют друг с другом.

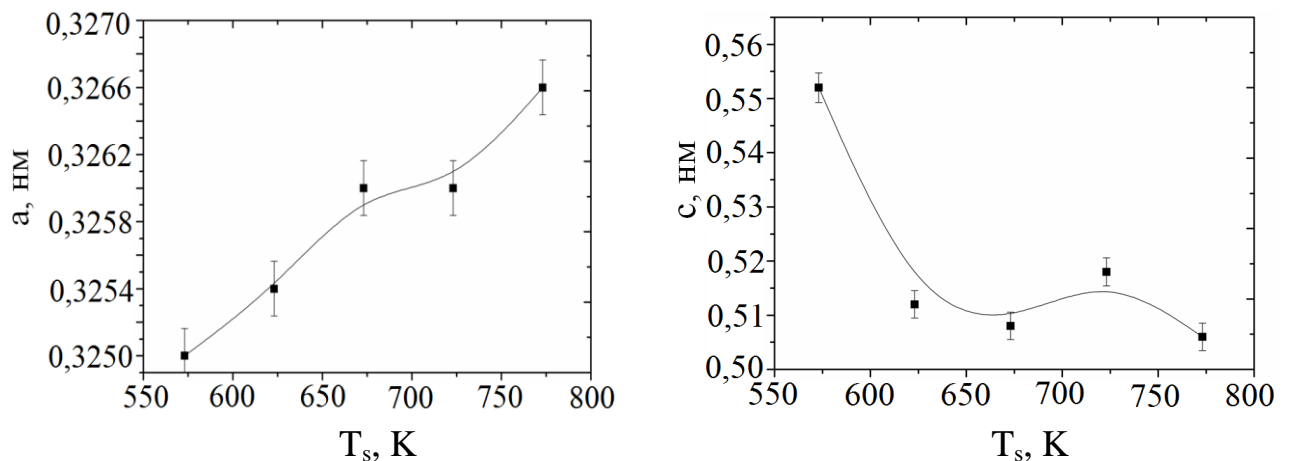


Рис. 3.12. Зависимость параметра кристаллической решетки a и c пленок ZnO от температуры подложки

На рис. 3.12 представлены зависимости постоянных решетки a и c от условий нанесения пленок оксида цинка. Как видно из рисунка, постоянная решетки a при увеличении температуры конденсации изменяет свое значение в сторону увеличения, причем разногласие с данными JCPDS тоже увеличивается. Это можно объяснить тем, что при увеличении температуры подложки происходит деформация кристаллической решетки материала, что и приводит к данному результату. В свою очередь, период решетки c при увеличении температуры конденсации уменьшается и при достижении значения $T_s = 700$ К коррелирует с данными JCPDS. На рис. 3.13 представлена зависимость отношения постоянных решетки от температуры подложки. Как видно из рисунка, наблюдается достаточно хорошая корреляция результатов со значениями, представленными в базе данных JCPDS. На рис. 3.14 изображены температурные зависимости размера ОКР (а) и плотности дислокаций в пленках (б).

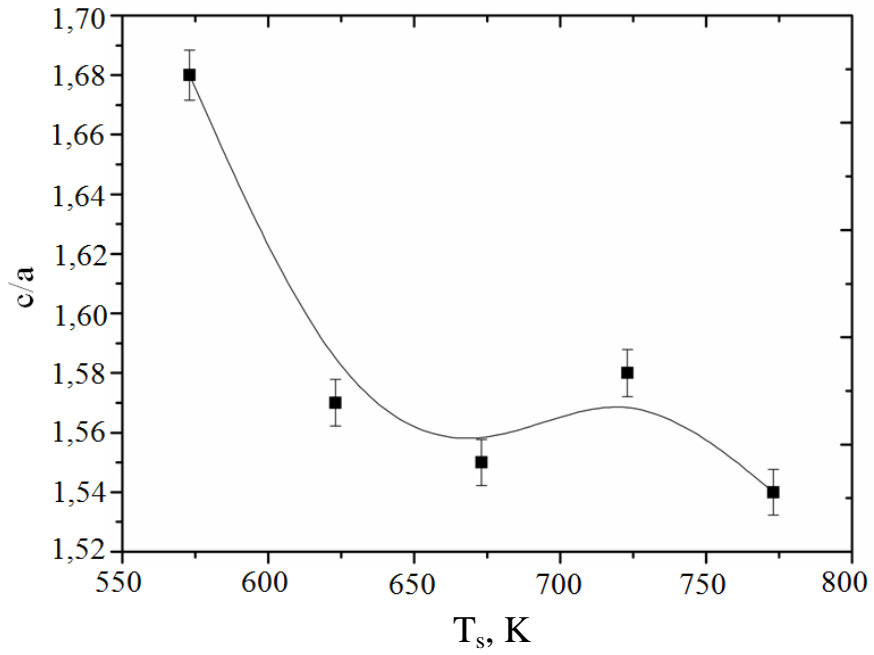


Рис. 3.13. Зависимость отношения c/a от температуры подложки

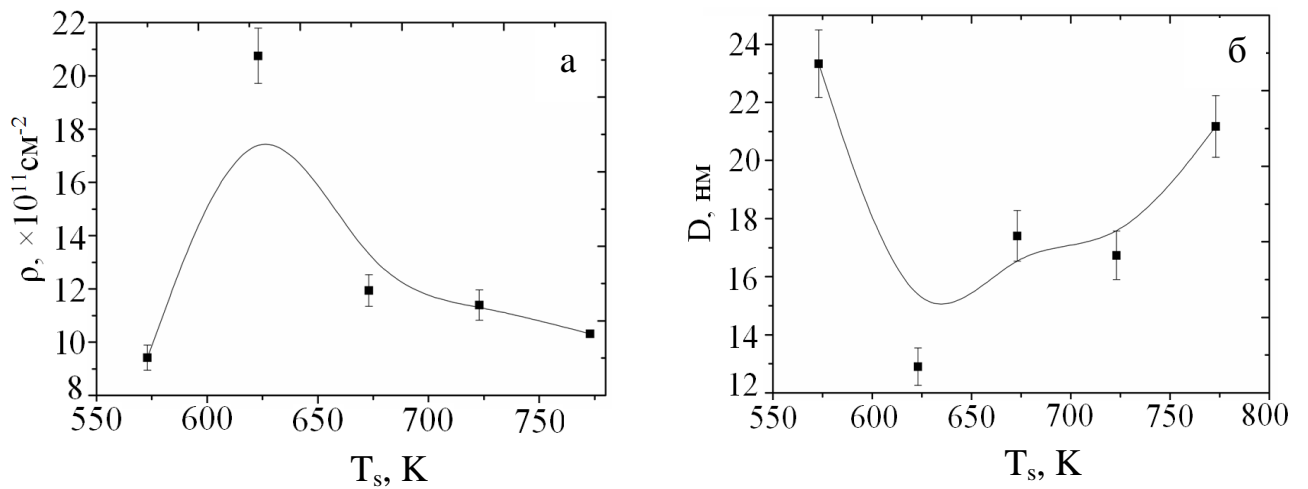


Рис. 3.14. Температурные зависимости параметров субструктуры пленок ZnO: плотности дислокаций (а); размера ОКР (б)

Из рисунка следует, что полученные пленки по своим субструктурным характеристикам являются довольно однородными по структуре с малым количеством микродеформаций и дефектов. Это можно объяснить тем, что при напылении конденсатов методами, примененными в данной работе, они получаются наиболее структурно идеальными.

3.2.2. Влияние времени осаждения на кристаллическую структуру [182]

Для изучения влияния времени осаждения на кристаллическую структуру пленок оксида цинка, нанесенных на стеклянные подложки, было проведено следующее исследование: три серии образцов получались в течение трех различных периодов времени (20, 25 и 30 мин), причем температура осаждения и скорость потока оставались постоянными (773 К и $0,03 \text{ м}^3/\text{с}$). Соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 3.15. Из приведенного рисунка видно, что все осажденные пленки имеют поликристаллическую структуру с пиками (100), (101), (002), (110), (102), (103) и (004), но существует различие в относительной интенсивности пиков. Это свидетельствует о том, что на рост кристаллических зерен влияет время осаждения, и увеличение времени осаждения приводит к увеличению относительной интенсивности всех пиков в трех сериях образцов, несмотря на предпочтительно направленный рост кристаллитов. Таким образом, предпочтительное направление роста кристалла в направлении (200) не зависит от времени осаждения. Это означает, что осаждение является многоуровневым и одинаковым для всех образцов.

Рассчитанные по уравнению Шеррера средние размеры кристаллических зерен D для всех трех серий образцов приведены в табл. 3.4. Исследования позволили обнаружить, что размер ОКР пленок, осажденных при одинаковой температуре увеличивается с возрастанием толщины пленок, осажденных при одинаковой температуре.

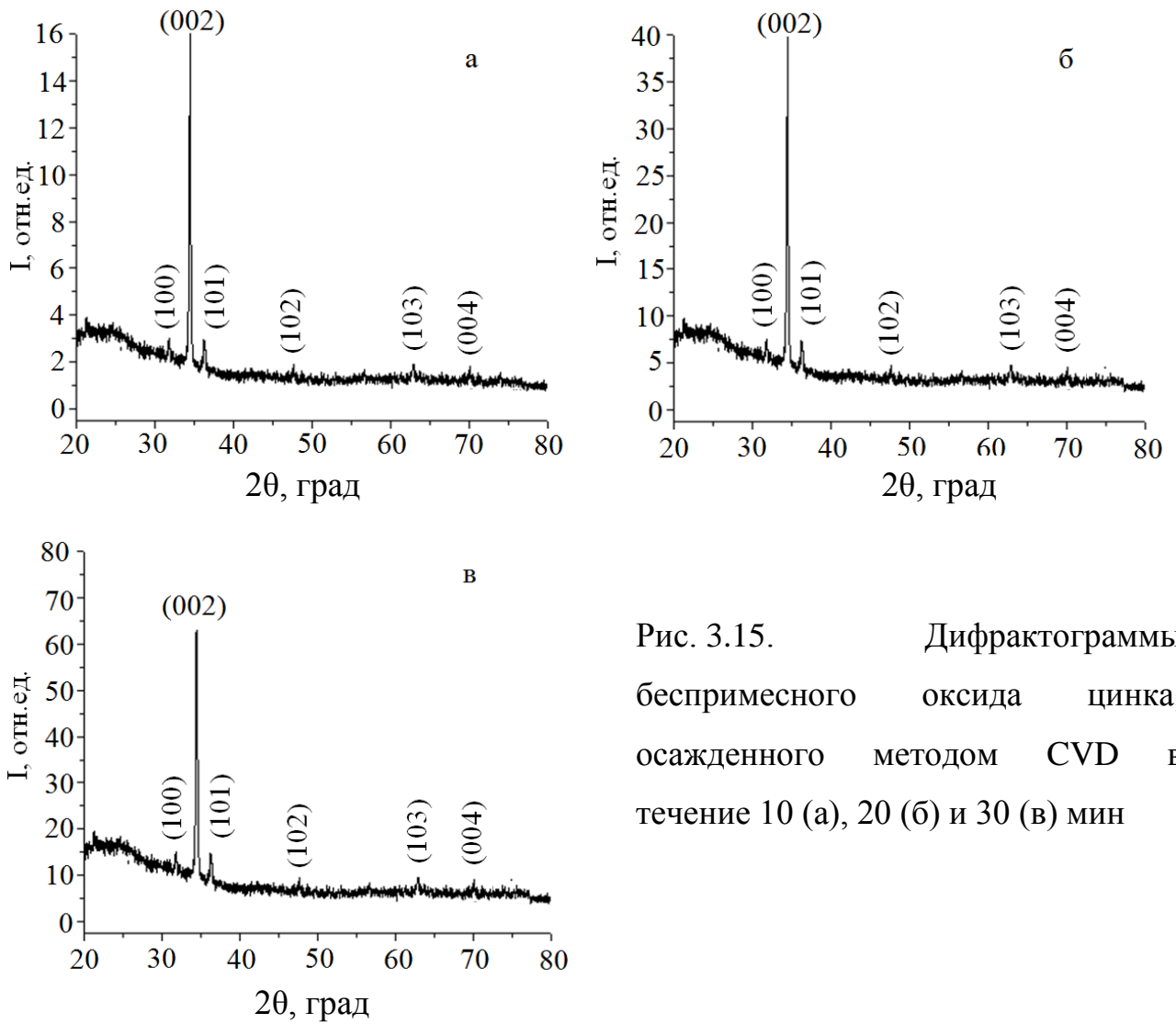


Рис. 3.15. Дифрактограммы беспримесного оксида цинка, осажденного методом CVD в течение 10 (а), 20 (б) и 30 (в) мин

Таблица 3.4

Средний размер ОКР пленок ZnO, осажденных на стеклянные подложки при разном времени осаждения

| | D , нм | | | hkl |
|--|----------|--------|--------|-------|
| | 20 мин | 25 мин | 30 мин | |
| | 21,0 | 21,9 | 22,2 | (100) |
| | 22,3 | 22,9 | 23,5 | (101) |
| | 22,6 | 23,3 | 24,0 | (200) |
| | 23,4 | 24,0 | 25,0 | (110) |
| | 23,0 | 24,0 | 24,5 | (102) |
| | 23,8 | 25,5 | 25,9 | (103) |
| | 24,6 | 25,5 | 26,1 | (004) |

3.2.3. Влияние температуры подложки на кристаллическую структуру [181,187]

Для изучения влияния температуры подложки на кристаллическую структуру пленок оксида цинка было проведено следующее исследование: образцы осаждались при трех различных температурах (673, 723 и 773 К), причем время осаждения и скорость потока оставались постоянными – (20 мин и 0,03 м³/с) соответственно.

На рис. 3.16 приведены дифрактограммы для этих образцов. На рентгенограммах регистрируются отражения от кристаллографических плоскостей (100), (101), (002), (110), (102), (103) и (004). Рассчитав межплоскостные расстояния d для этих плоскостей, мы установили, что они не изменяются и, следовательно, значение параметров решетки материала остается постоянным. Это свидетельствует, что на данную характеристику не влияет температура подложки, в то время относительная интенсивность пиков на дифрактограммах изменялась [57, 62].

На дифрактограммах от пленки, осажденной при $T_s = 673$ К наибольшую интенсивность имели пики (100) и (002), при увеличении температуры конденсации до $T_s = 723$ К происходило возрастание интенсивности пиков.

Увеличение температуры подложки привело к росту кристаллических зерен в одном направлении, и это свидетельствует о том, что температура может быть недостаточной для обеспечения завершенной реакции окисления атомов цинка Zn и после расщепления ZnCl₂.

Увеличение количества атомов цинка приводит к тому, что некоторые атомы задерживаются в кристаллической решетке осажденной пленки оксида цинка, либо некоторые атомы кислорода могут покинуть кристаллическую решетку, оставляя в ней дефекты.

Направление роста кристаллов невозможно предсказать, так как направление зависит от условий осаждения.

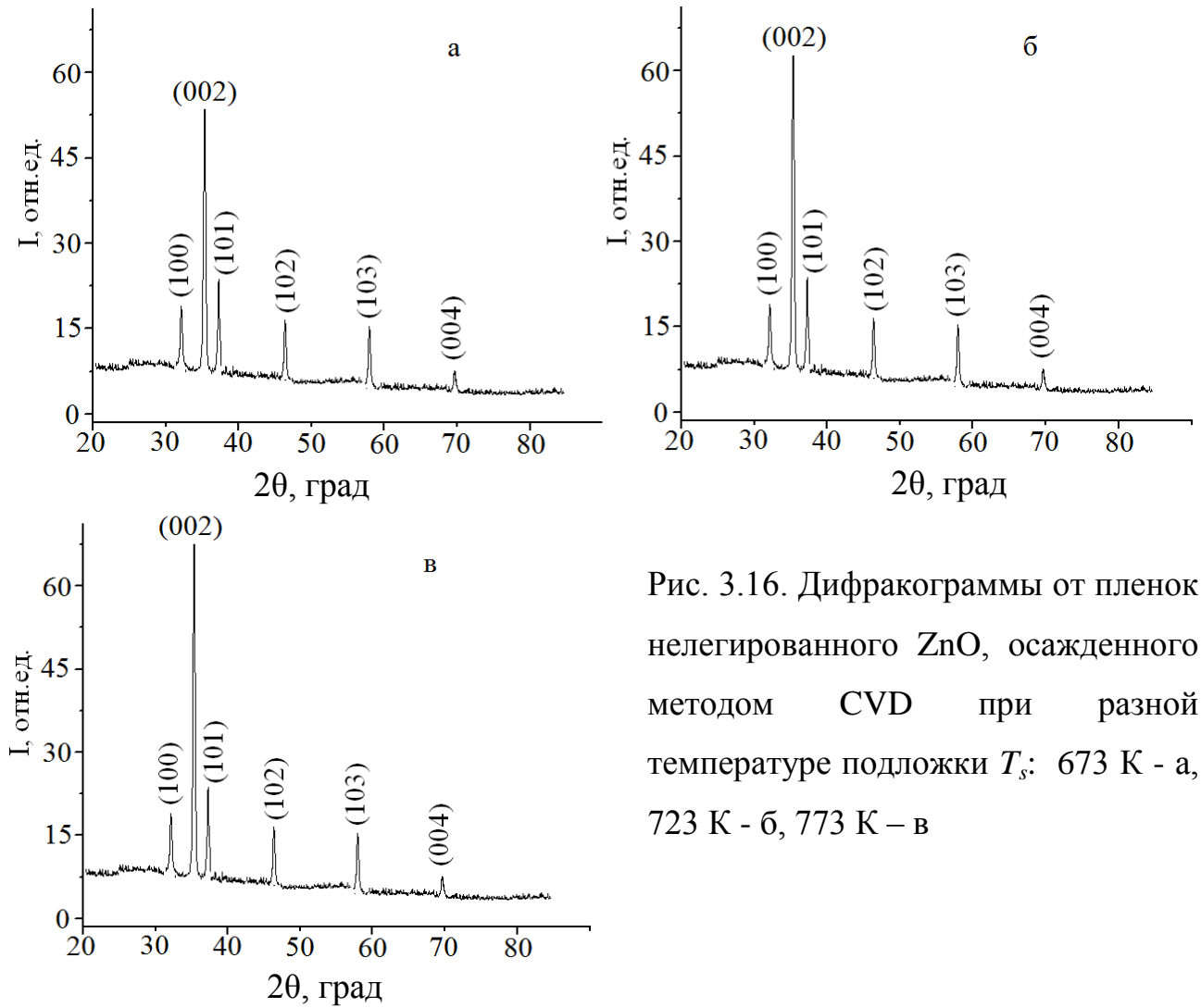


Рис. 3.16. Диффрактограммы от пленок нелегированного ZnO, осажденного методом CVD при разной температуре подложки T_s : 673 К - а, 723 К - б, 773 К - в

Таблица 3.5

Средний размер ОКР оксида цинка, осажденного на стеклянные подложки при разных температурах подложки

| $T_s = 673$ К | $D, \text{ нм}$ | | hkl |
|---------------|-----------------|---------------|-------|
| | $T_s = 723$ К | $T_s = 773$ К | |
| 15,0 | 17,1 | 22,2 | (100) |
| 15,7 | 22,5 | 45,1 | (101) |
| 18,1 | 24,2 | 46,0 | (200) |
| 19,0 | 22,0 | 25,3 | (110) |
| 19,3 | 23,7 | 36,6 | (102) |
| 19,8 | 25,6 | 46,9 | (103) |
| 20,1 | 28,8 | 47,0 | (004) |

Средние размеры ОКР T_s в пленках оксида цинка, полученных методом CVD для трех разных температур, приведены в табл. 3.5.

Из приведенной таблицы видно, что размер ОКР увеличивается при возрастании температуры подложки, это обусловлено тем, что повышение температуры приводит к увеличению поверхностной кинетической энергии образовавшихся молекул, что позволяет им занять равновесное положение в кристаллической решетке. Это, в свою очередь приводит к увеличению кристаллитов.

Интересными представляются исследования пленок ZnO, полученных при минимальных и максимальных температурах. На рис. 3.17 приведены дифрактограммы от пленок ZnO, полученных при $T_s = 573$ К и 823 К. Рентгенографические исследования кристаллической структуры слоев показали (рис. 3.15), что они имеют поликристаллическую природу с гексагональной решеткой типа вюрцита. На рентгенограммах на углах $2\theta = 33,94\text{--}34,90^\circ$ (в зависимости от температуры получения пленок) наблюдается интенсивный дифракционный пик от кристаллографической плоскости (002). Этот пик связан с преимущественным ростом кристаллитов ZnO в направлении оси c . Дифракционные пики (101), (102), (103) имеют значительно меньшую интенсивность и находятся на углах $2\theta = 35,92 - 36,16^\circ$; $46,68 - 47,54^\circ$; $61,64 - 62,12^\circ$, соответственно. Таким образом, все кристаллиты в покрытиях ZnO, полученных при температурах $T_s = (573 - 723)$ К, высоко ориентированы по оси c , перпендикулярной к поверхности подложки. Постоянная решетки вдоль кристаллографической оси c слоев ZnO, составила от 0,51516 нм (при $T_s = 623$ К) до 0,52770 нм (при $T_s = 723$ К). Эти пленки имеют наноразмерную структуру. Средние размеры ОКР, определенные из соотношения Шеррера, изменяются от 15,2 до 19,2 нм. Параметры решетки пленок $a = 0,3235$ нм, $c = 0,5177$ нм, $a/c = 1,58$. Следует отметить, что слои, полученные при максимальной температуре конденсации, отличаются от покрытий, полученных при меньшей температуре, $T_s = 723$ К. Они различаются и по внешнему виду, и по свойствам. Так, все покрытия, полученные в диапазоне температур

$T_s = (573 - 723)$ К, матовые, белого цвета, и проводят электрический ток. Покрытия же, полученные при $T_s = 773$ К, имеют вид блестящей пленки коричневого цвета и проявляют диэлектрические свойства. Как показали дальнейшие исследования, отличаются они и по своей структуре и по виду рентгенограмм.

На рентгенограмме от образца ZnO, полученного при температуре $T_s = 773$ К (рис. 3.17 б), присутствует гало на углах $2\theta = 20 - 25^\circ$. Кроме того на гало имеются слабые дифракционные пики (002), (101), (102). Такой характер дифрактограмм свидетельствует о, так называемой “рентгеноаморфности” пленок. Другими словами кристаллиты в пленке не имеют явно выраженного направления роста, а растут хаотически.

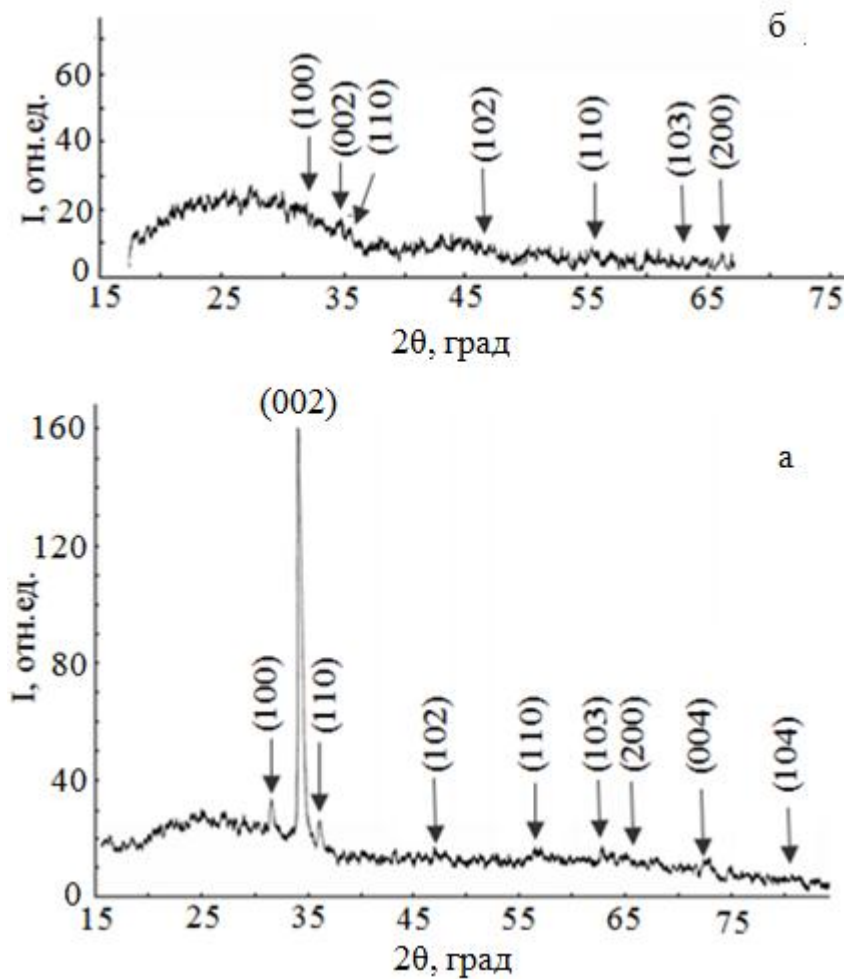


Рис. 3.17. Дифрактограммы от пленок ZnO, полученные при $T_s = 573$ К (а) и 773 К (б)

Средний размер ОКР уменьшается почти в два раза до 10,2 нм. Параметры решетки покрытия: $a = 0,3219$ нм, $c = 0,515$ нм, $a/c = 1,6$. На рентгенограмме образца ZnO, полученном при температуре $T_s = 773$ К (рис. 3.17 б), присутствует гало на углах $2\theta = 20 - 25^\circ$. Кроме того, на гало имеются слабые дифракционные пики (002), (101), (102). Такой характер дифрактограмм свидетельствует о так называемой “рентгеноаморфности” покрытия.

3.2.4. Влияние скорости воздушного потока на кристаллическую структуру пленок [182, 186]

Для изучения влияния скорости воздушного потока на кристаллическую структуру пленок оксида цинка, осажденного на стеклянные подложки, два образца осаждались при скорости воздушного потока $3,33 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ м³/с.

При этом температура подложки была постоянной $T_s = 773$ К, время осаждения составляло 20 мин.

На рис. 3.18 представлены рентгенограммы от этих образцов. Сравнение дифрактограмм образцов свидетельствует о различии интенсивностей дифракционных пиков. Используя соотношение Шеррера, были рассчитаны ОКР пленок оксида цинка, осажденных при разной скорости воздушного потока. Полученные данные приведены в табл. 3.6.

Результаты исследований свидетельствуют, что размеры ОКР лишь немного увеличиваются при возрастании скорости воздушного потока. Следовательно, изменение скорости воздушного потока практически не изменяет размер ОКР пленок.

3.2.5. Влияние условий осаждения на толщину пленок оксида цинка [183-186]

На рис. 3.19 приведена зависимость толщины d от времени осаждения t_d пленки оксида цинка, которая была получена при температуре $T_s = 773$ К и при скорости воздушного потока $R_f = 3,33 \cdot 10^{-5}$ м³/с.

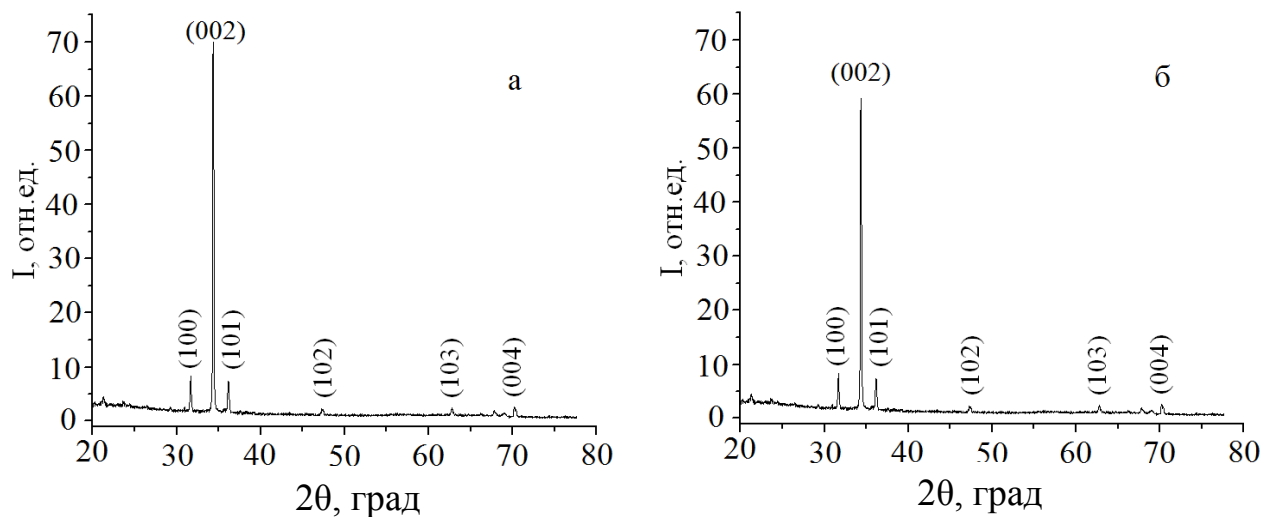


Рис. 3.18. Дифрактограммы от беспримесного оксида цинка, осажденного методом CVD при разной скорости воздушного потока: $3,33 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ – а; $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ – б

Таблица 3.6

Средний размер ОКР пленок оксида цинка, осажденного на стеклянные подложки при разных скоростях воздушного потока

| $D, \text{ нм}$ | | hkl |
|---|--|-------|
| $3,33 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ | $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ | |
| 15,2 | 16,1 | (100) |
| 15,5 | 16,5 | (101) |
| 16,2 | 17,0 | (200) |
| 17,7 | 18,1 | (110) |
| 16,1 | 17,1 | (102) |
| 16,5 | 17,4 | (103) |
| 16,9 | 18,4 | (004) |

Как видно из рисунка, зависимость $d(t_d)$ близка к линейной, следовательно, толщина пленки определяется временем осаждения. Из рисунка можно также увидеть, что прямая линия пересекает ось времени, при толщине равной нулю в точке $t_0 = 1$ мин. Это время носит название времени нулевой толщины, так как осаждение первого слоя молекул оксида цинка на поверхность подложки начинается после этого времени. Данное значение зависит от условий осаждения.

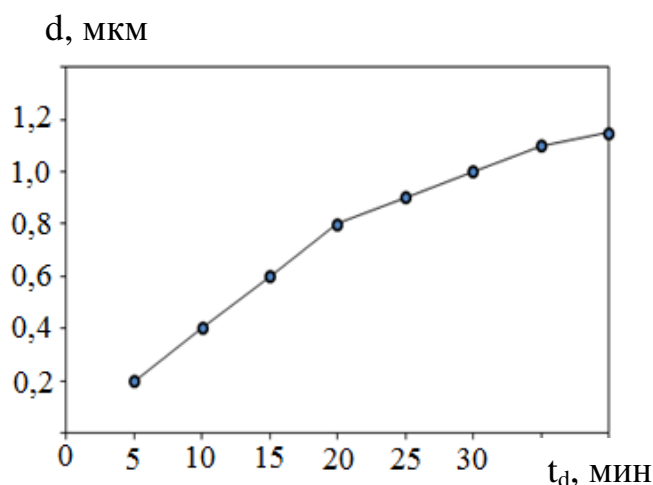


Рис. 3.19. Зависимость толщины d от времени осаждения t_d для пленок оксида цинка, полученных методом CVD при

Из рисунка можно также увидеть, что прямая линия пересекает ось времени, при толщине равной нулю в точке $t_0 = 1$ мин. Это время носит название времени нулевой толщины, так как осаждение первого слоя молекул оксида цинка на поверхность подложки начинается после этого времени. Данное значение зависит от условий осаждения.

3.2.6. Влияние примеси алюминия на структурные свойства тонких пленок оксида цинка, осажденных методом CVD [179, 181]

Для изучения влияния концентрации алюминия на структурные свойства тонких пленок оксида цинка были использованы образцы с различным значением концентрации примеси (0, 1, 5 и 8 %). Дифрактограммы от четырех пленок с различной концентрацией Al показаны на рис. 3.20. Для пленок оксида цинка с примесью алюминия различной концентрации (1, 4, 8 %) на рентгенограммах регистрируется наличие трех четко выраженных дифракционных пиков при $2\theta = 31,76, 34,47$ и $36,24^\circ$.

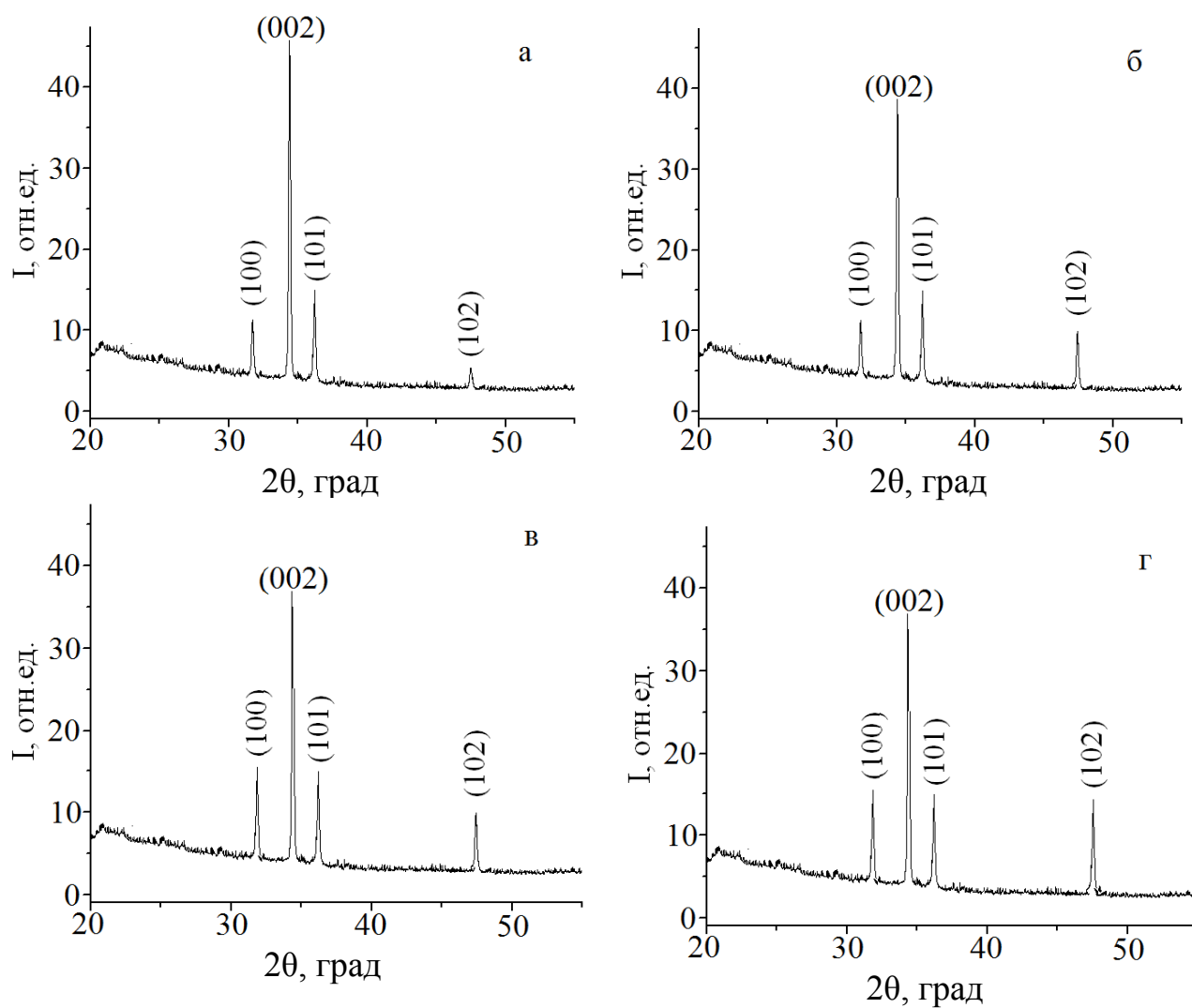


Рис. 3.20. Дифрактограммы от пленок беспримесного оксида цинка (а) и оксида цинка с примесью алюминия: 1 % (б), 5 % (в), 8 % (г), полученные методом CVD

Как видно из табл. 3.7, эти пики соответствуют кристаллографическим плоскостям (100), (002) и (101) оксида цинка.

Таблица 3.7

**Результаты определения межплоскостного расстояния в пленках
беспримесного ZnO и легированного Al ($T_s = 773$ К)**

| Образец | 2θ , град. | d , нм | hkl |
|---------------|-------------------|----------|-------|
| ZnO | 31,76 | 0,28146 | (100) |
| | 34,47 | 0,25996 | (002) |
| | 36,24 | 0,24765 | (101) |
| ZnO:Al (1 %) | 31,76 | 0,28146 | (100) |
| | 34,45 | 0,25998 | (002) |
| | 36,24 | 0,24765 | (101) |
| ZnO: Al (5 %) | 31,76 | 0,28147 | (100) |
| | 34,43 | 0,26020 | (002) |
| | 36,24 | 0,24766 | (101) |
| ZnO: Al (8 %) | 31,75 | 0,28118 | (100) |
| | 34,42 | 0,26015 | (002) |
| | 36,23 | 0,24751 | (101) |

При этом доминирующим по интенсивности пиком во всех случаях является пик (002), что свидетельствует о наличии в полученных пленках ярко выраженной текстуры роста. Тонкая пленка оксида цинка с 1% примеси алюминия имеет дифракционный пик (002) наибольшей интенсивности. Обнаружено, что интенсивность данного пика уменьшалась с увеличением концентрации примеси в пленках. Это указывает на то, что увеличение концентрации примеси приводит к повреждению кристаллической структуры пленок из-за давления, причиной которого служит разница между размерами ионов цинка и примеси, а также сегрегация примесей в границах зерен. На рентгенограммах преобладает пик, соответствующий плоскости (002) оксида цинка, что свидетельствует о наличии соответствующей текстуры. Из рисунка можно заметить, что относительная интенсивность пика (002) уменьшается с увеличением концентрации примеси алюминия. Дифрактограммы от пленок ZnO с примесью алюминия (4, 8 %) показаны на рис. 3.21.

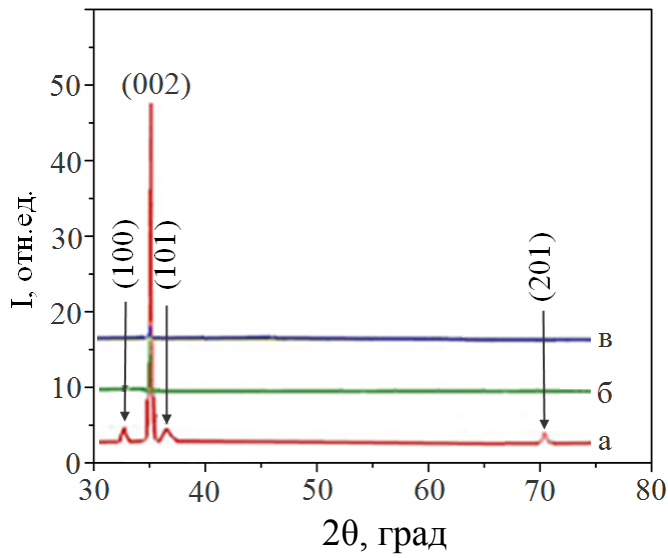


Рис. 3.21. Дифракционные рентгенограммы оксида цинка: а) беспримесный ZnO; б) ZnO с 4 % примесью алюминия; в) ZnO с 8 % примесью алюминия

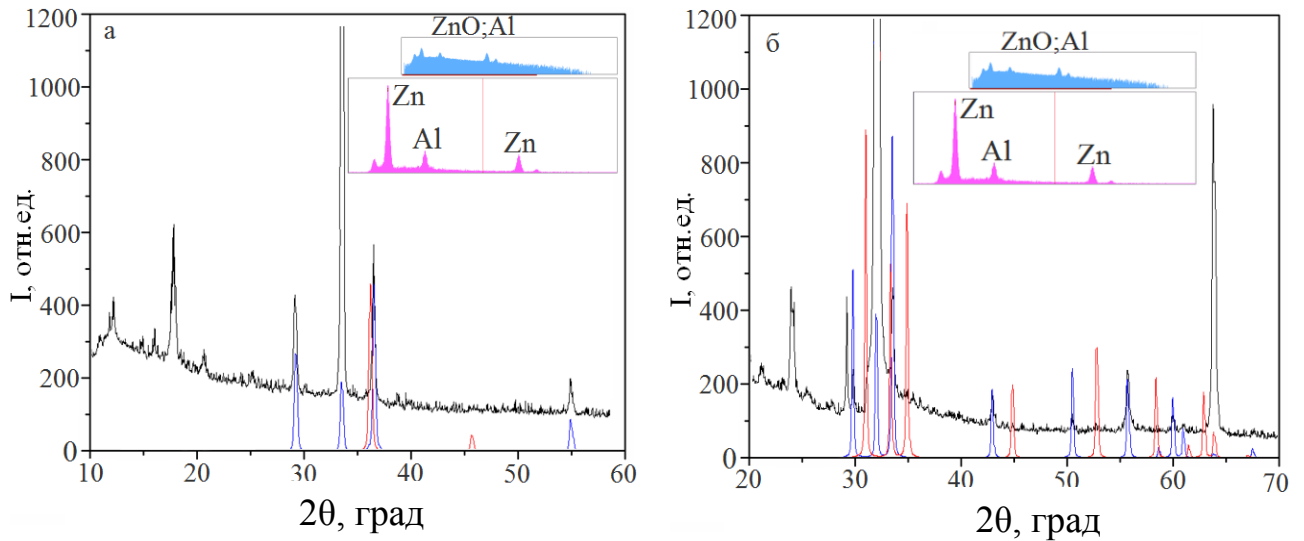


Рис. 3.22. Дифрактограммы от пленок ZnO легированных Al: 4% (а); 8% (б). На вставке приведены данные EDAX

Следует отметить, что дифрактограммы имеют более сложный вид, чем для беспримесного оксида цинка. Фазовый анализ образцов показал, что кроме пиков ZnO, появляются отражения от кристаллографических плоскостей Al. Об этом свидетельствуют четыре пика от оксида цинка и два пика от алюминия, присутствующие на рис. 3.22, а также пик в районе угла $2\theta = 25^\circ$. Все это указывает на то, что тонкая пленка ZnO:Al представляет собой композит.

3.2.7. Влияние примеси алюминия на структурные свойства тонких пленок оксида цинка, осажденных золь-гель-методом [181, 188, 189]

На рис. 3.23 представлены спектры рентгеновской дифракции пленок оксида цинка, полученных золь-гель-методом. На всех дифрактограммах присутствуют по три основных пика: (100) при $2\theta = 31,66^\circ$, (002) при $2\theta = 34,43^\circ$ и (101) при $2\theta = 36,22^\circ$. Были измерены спектры рентгеновской дифракции для оксида цинка с разным содержанием алюминия от 1 % до 5 % и получили следующие результаты.

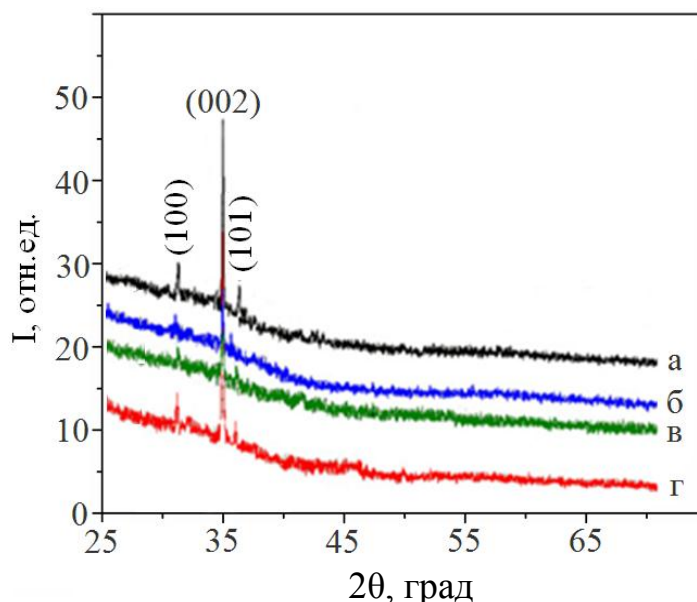


Рис. 3.23. Дифрактограммы от пленок беспримесного оксида цинка (а) и оксида цинка с примесью алюминия (1, 3 и 5 % – б, в, г соответственно), полученных золь-гель методом

Пленки демонстрируют преобладающий пик, соответствующий плоскости оксида цинка (002), и другие пики, соответствующие (100), (101),

Что указывает на поликристаллическую структуру пленок. Отметим, что относительная интенсивность пика (002) уменьшается с увеличением концентрации примеси алюминия.

3.2.8. Структурные свойства пленок оксида цинка, легированных алюминием, и нитрида алюминия, полученных методом магнетронного распыления [183, 194]

Спектры рентгеновской дифракции беспримесных пленок оксида цинка непосредственно после выращивания пленок ZnO с 1 и 4 % примесью алюминия представлен на рис. 3.24 (кривые а, в и д). Также изучается влияние БФО на рентгенограммы, которые представлены кривыми б и г на рис. 3.24. На рентгенограммах наблюдаются пики от оксида цинка с гексагональной структурой типа вюрцит ($a = 0,3249$ нм, $c = 0,5206$ нм. Все углы дифракции соответствуют JCPDS 036-1451 для ZnO [21]. Интенсивность пиков относительно фона указывает на высокое кристаллическое качество ZnO гексагональной фазы образцов, наращиваемых при помощи отжига и SCSD. Из рис. 3.24 видна интенсивность пиков рентгеновской дифракции в исследуемом образце. С помощью изменения длительности погружения в водный раствор в течение четырехэтапного процесса SCSD можно улучшить кристалличность и регулировать физические свойства пленок. В наших экспериментах наблюдалась разориентация роста кристаллов от направления (002) при увеличении концентрации примеси алюминия с 1 до 2 %. Средний размер ОКР наноструктурных образцов оксида цинка определялся по формуле Шеррера. Он составляет 24,0 и 22,4 нм для беспримесных пленок оксида цинка и пленок ZnO с примесью алюминия соответственно. Размеры ОКР оставались практически неизменными и после БФО, что соответствует результатам исследования пленок ZnO с примесью алюминия [23].

Средние значения параметров решетки составляют $a = 0,3253$ нм и $c = 0,5209$ нм, что соответствует ранее полученным результатам [23, 24].

Концентрация Al в пленках была определена методом резерфордовского обратного рассеяния и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Линейная корреляция была найдена в диапазоне 1 – 8 %. Отношение концентрации Al/Zn составляет 1/99 и 4/96 в разных сканируемых областях исследуемых образцов.

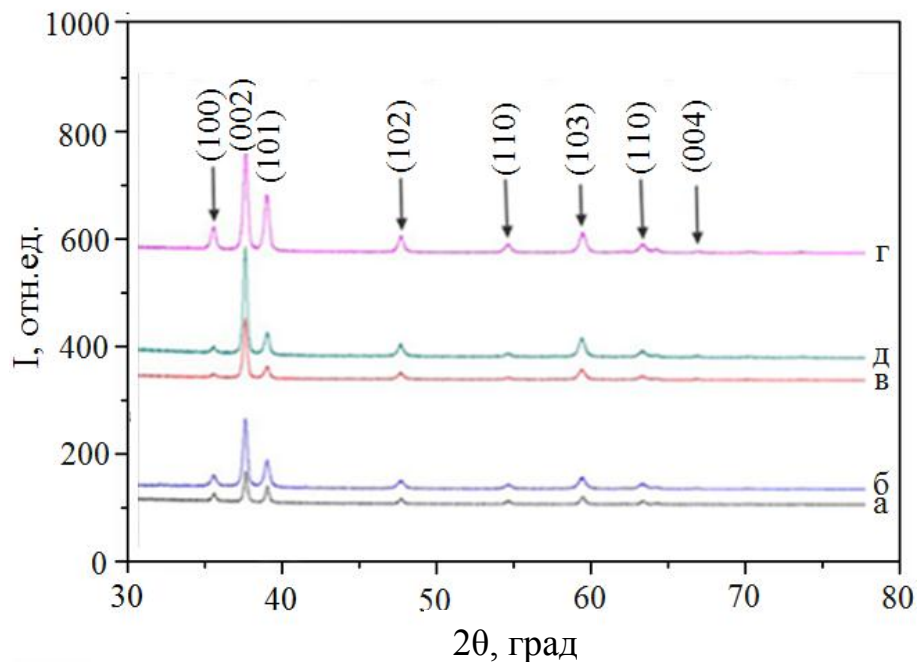


Рис. 3.24. Рентгенограммы от пленок ZnO: беспримесные пленки непосредственно после выращивания (а); беспримесные пленки после БФО при $T_s = 923$ К (б); пленки с 1 % примесью алюминия непосредственно после наращивания (в); пленки с 1 % примесью алюминия после БФО при $T_s = 923$ К (г); пленки оксида цинка с 4 % примесью алюминия после БФО при $T_s = 923$ К (д)

Другим фактором, ограничивающим применение беспримесных пленок ZnO в качестве прозрачных проводящих контактов в солнечных элементах, является их плохая термическая устойчивость. Чтобы избавиться от этих недостатков, пленки ZnO легируют соответствующей примесью – либо замещающей катионы (Al, In), либо анионы (F) с последующим отжигом после осаждения. Было установлено, что интервал отклонений удельного сопротивления равен 5% при возрастании температуры T_s от 320 до 670 К,

Если содержание примеси алюминия в пленке ZnO составляет 0,5 – 1,0 %. Добавление примеси алюминия в пленки оксида цинка показало улучшение проводимости, прозрачности.

На рис. 3.24 представлены результаты рентгеновской дифракции тонких пленок нитрида алюминия, препарированных при частоте 100 кГц и коэффициенте заполнения 80 %. Давление распыления изменялось от 5 Па до 28 Па. Содержание азота составляло 70 % от суммарного давления, и ток мишени был равен 2 А.

Влияние давления распыления было исследовано также при разных частотах и коэффициентах заполнения (250 кГц/60 % - коэффициент заполнения). При низком давлении распыления 5 Па (рис. 3.25 а), небольшие пики (002), (101), (102) и (103) нитрида алюминия наблюдались как и при рентгеновской дифракции пленки нитрида алюминия, наращиваемой при 5 Па с частотой 100 кГц при коэффициенте заполнения равным 80 %. Пик (002) возрастал, в то время как пики (102) и (103) снижались при увеличении давления распыления до 10 Па (рис. 3.25 б). При давлении 28 Па (рис. 3.25 в), пики (102) и (103) полностью исчезали. Было проведено множество исследований [62, 63, 69, 72, 76] влияния давления распыления на ориентацию кристалла пленок нитрида алюминия, препарированных при помощи магнетронного распыления на постоянном токе и высокочастотного распыления. Ориентация (002) была получена при низком давлении распыления, а ориентации (100), (101) и (102) получены при более высоком давлении. Эта зависимость ориентации кристалла от давления распыления может объясняться кинетической энергией распыленных атомов.

В идеальном случае, давление распыления должно быть низким для того, чтобы вещество легко проходило вакуум от распыляемой мишени к подложке. Небольшие пики (002), (102) и (103) возникали при низком давлении 5 Па (рис. 3.25 г). Пленка нитрида алюминия, наращиваемая при давлении распыления 10 мТорр, имеет сильную ориентацию по оси *c* (рис. 3.25 д).

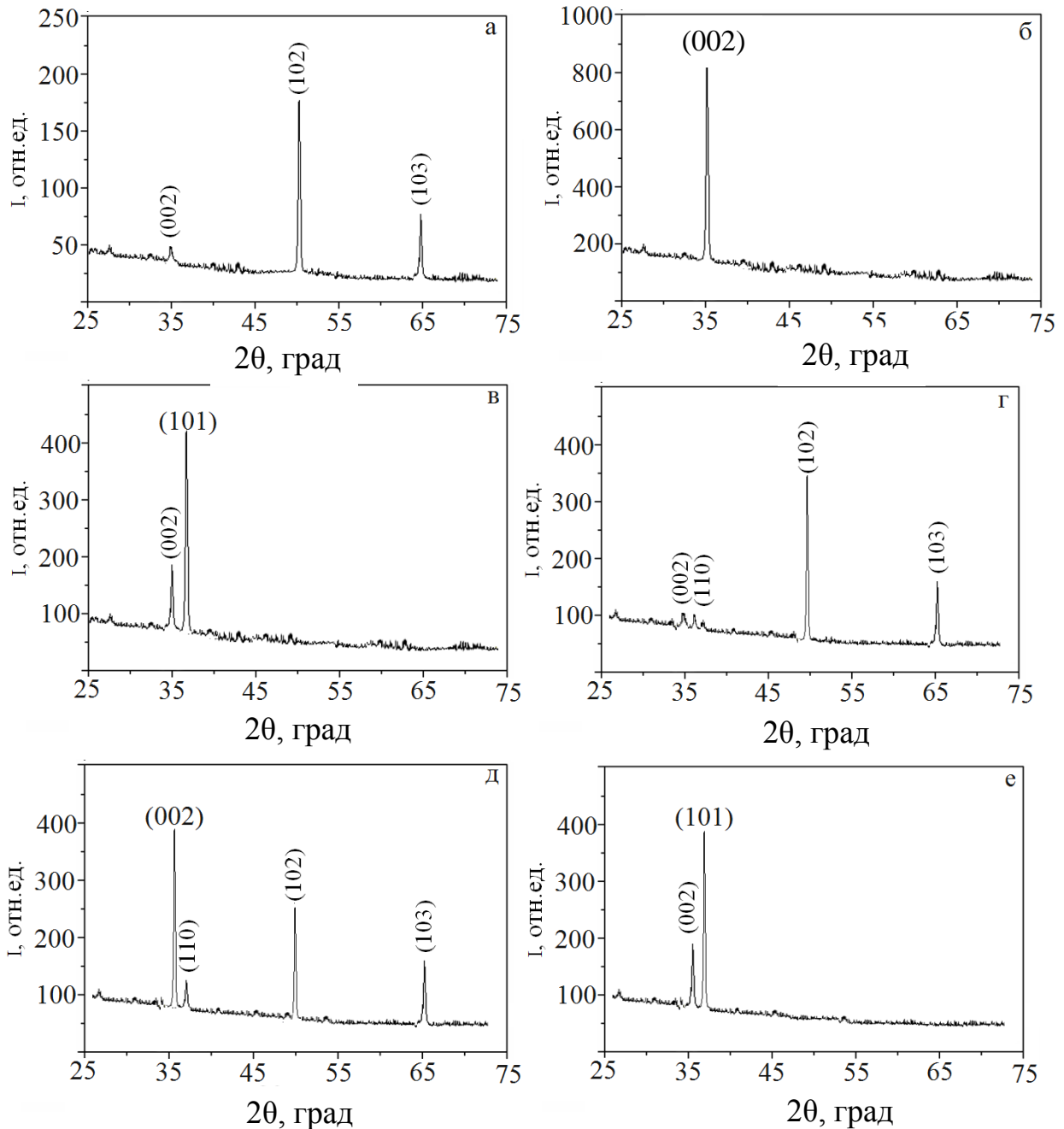


Рис. 3.25. Дифрактограммы от пленок нитрида алюминия на кремниевых подложках Si (100), полученных при: 5 Па (а), 10 Па (б), 28 Па (в) при давлении распыления при частоте 250 кГц и коэффициенте заполнения 60 % (температура наращивания $T_s = 773$ К, ток мишени 2 А, 70 % азота). (г, д, е) при давлении распыления при частоте 100 кГц и коэффициенте заполнения 80 % (температура наращивания $T_s = 773$ К, ток мишени - 2 А, 70 % азота): 5 Па (г), 10 Па (д), 28 Па (е)

Дальнейшее увеличение давления распыления вызвало повышение пика (101), в то время как интенсивность пика (002) уменьшилась (рис. 3.26 е).

3.3. Оптические и электрофизические свойства пленок ZnO (ZnO:Al) [187-190]

У полученных пленок оксида цинка были измерены оптические характеристики. С целью определения влияния времени осаждения и других параметров на оптические свойства пленок оксида цинка, измерялся их коэффициент пропускания как функция длины волны [134]. Рис. 3.26 демонстрирует спектры пропускания как функцию длины волны для образцов оксида цинка, осажденных при разном времени осаждения (20, 25 и 30 мин).

Из рисунка видно, что полученные пленки не пропускают свет, длина волны которых находится в ультрафиолетовой области. Пропускание начинается в видимой области спектра в диапазоне между 350-380 нм и достигает максимального значения 70-80 % в конце видимого диапазона рядом с инфракрасной областью. Коэффициент пропускания уменьшается с возрастанием времени осаждения, так как он зависит от толщины осаждаемой пленки, что подтверждается следующей формулой:

$$T = \frac{1}{e^{\alpha d}}, \quad (3,1)$$

где α – коэффициент поглощения;

d – толщина пленки.

Толщина пленки непосредственно зависит от времени осаждения, как уже отмечалось ранее. В исследовании были произведены расчеты коэффициента поглощения как функции энергии падающих фотонов. Рис. 3.27 свидетельствует, что коэффициент поглощения уменьшается с увеличением времени осаждения. Полученные результаты использовались для определения ширины ЗЗ материала.

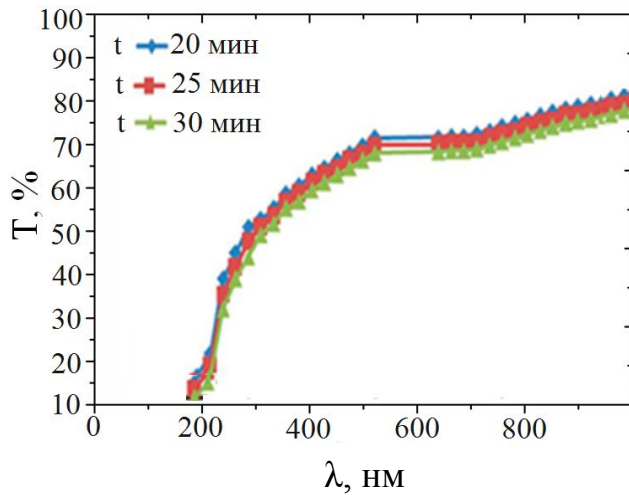


Рис. 3.26. Спектры пропускания образцов оксида цинка, осажденных при различном времени осаждения (20, 25 и 30 мин)

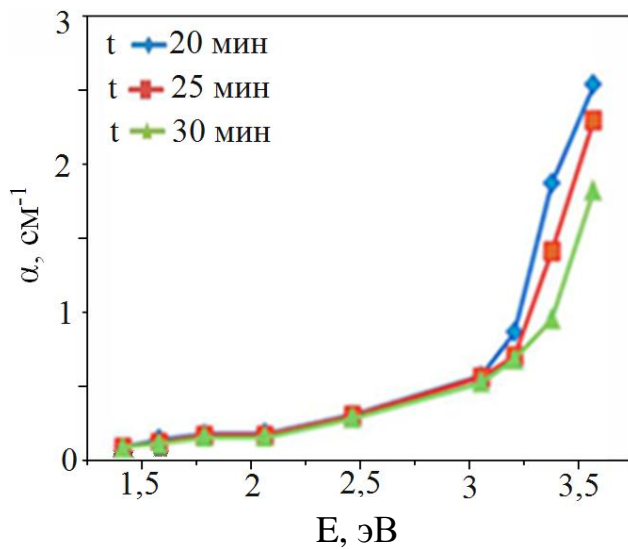


Рис. 3.27. Зависимость коэффициента оптического поглощения α от энергии фотонов для образцов оксида цинка, осаждаемых при различном времени (20, 25 и 30 мин)

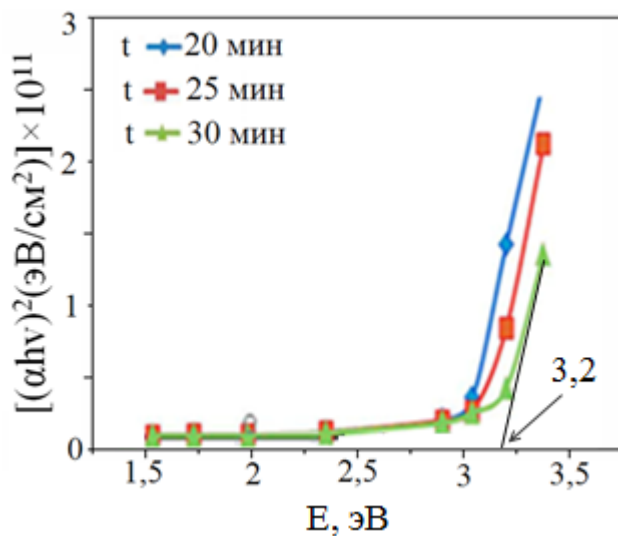


Рис. 3.28. Определение ширины запрещенной зоны пленок оксида цинка, осажденных при различном времени (20, 25 и 30 мин)

В случае образцов оксида цинка, осажденных при разном времени осаждения (20, 25 и 30 мин), E_g оказалась равной 3,2 эВ. Влияние температуры подложки на оптические свойства пленок оксида цинка, изучалось на образцах, осажденных при разных температурах подложек ($T_s = 673, 723, 773$ К). Время осаждения и скорость потока составляли 20 мин и $3,33 \cdot 10^{-5}$ м³/с соответственно. Спектры пропускания для этих образцов приведены на рис. 3.29.

Для образцов оксида цинка, осажденных при разной температуре осаждения ($T_s = 673, 723, 773$ К) были определены коэффициенты оптического поглощения α . Эти результаты представлены на рис. 3.30.

Полученная зависимость коэффициента поглощения от энергии падающих фотонов для пленок оксида цинка показывает, что α несколько возрастает с увеличением температуры подложек, а также с увеличением энергии падающих фотонов. Коэффициент поглощения значительно возрастает с приближением к краю полосы поглощения.

На рис. 3.31 приведены зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии падающего фотона для пленок оксида цинка, полученных при разных температурах. Из рисунка видно, что оптическая ширина запрещенной зоны E_g , с повышением температуры подложек для этих пленок увеличивается. Значения E_g оказались равными (3,2 – 3,3) эВ. На рис. 3.32 представлен спектр поглощения пленок беспримесного оксида цинка и пленок ZnO с примесью алюминия (1, 4, 8 %), осажденных на подложки, нагретые до температуры $T_s = 773$ К.

На рисунке наблюдаются две области: в первой области энергия квантов падающего излучения больше, чем ширина запрещенной зоны ZnO ($E_g > 3,3$ эВ), что соответствует ($\lambda < 400$ нм), здесь поглощение света резко увеличивается. Таким образом, пленки оксида цинка легированные алюминием ZnO:Al могут быть использованы в качестве защитного экрана от ультрафиолетового излучения.

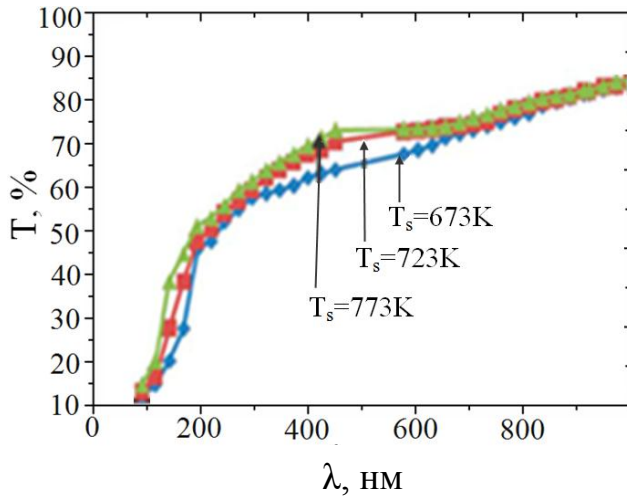


Рис. 3.29. Спектры пропускания образцов оксида цинка, осажденных при разных температурах ($T_s = 673, 723, 773$ К)

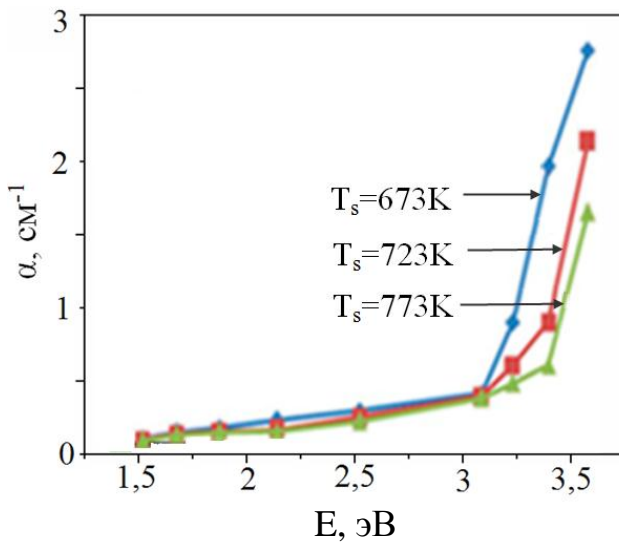


Рис. 3.30. Коэффициент оптического поглощения образцов оксида цинка, нанесенных при разной температуре осаждения ($T_s = 673, 723, 773$ К)

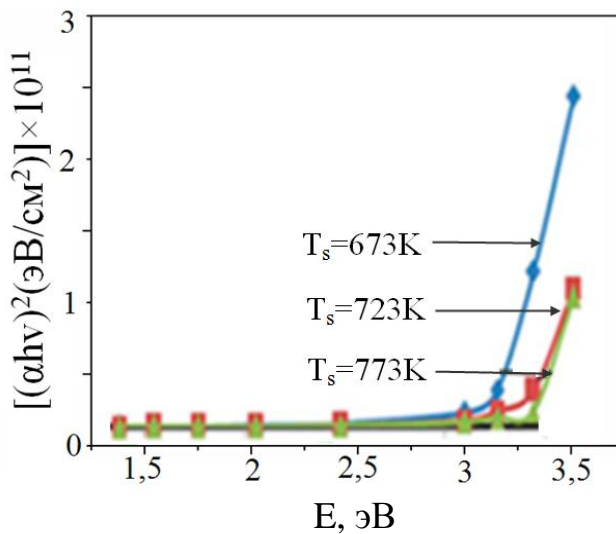


Рис. 3.31. Определение ширины запрещенной зоны образцов оксида цинка, нанесенных при разной температуре осаждения ($T_s = 673, 723, 773$ К)

Вторая область лежит в интервале длин волн ($400 \text{ нм} < \lambda < 1000 \text{ нм}$), здесь энергия падающих фотонов низкая, в результате пленка ZnO:Al практически прозрачна для этого диапазона длин волн, и соответственно, поглощение света минимально. Из рис. 3.32 можно увидеть, что увеличение содержания алюминия, вводимого в оксид цинка, вызывает смещение участка быстрого уменьшения коэффициента поглощения в область более коротких длин волн. Это обусловлено увеличением ширины запрещенной зоны материала вследствие его легирования. На рис. 3.33 представлена зависимость коэффициента оптического поглощения света α от энергии падающих фотонов $h\nu$ для образцов, полученных при температуре $T_s = 773 \text{ К}$, но с разным процентным содержанием примеси алюминия - 1, 4 и 8 %. Однако когда пленки становятся примесными, коэффициент оптического поглощения уменьшается, приводя к высокой фотонной энергии. Оказывается, что беспримесные и примесные пленки имеют резкую границу поглощения и α больше, чем 10^4 см^{-1} , и это значение возрастает с увеличением энергии фотона. Это приводит к перемещению электронов при высоком коэффициенте поглощения ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) и указывает на большую вероятность перемещения электронов. На рис. 3.34 представлены экспериментальные зависимости $(\alpha h\nu)^2 - E_g$ для пленок беспримесного оксида цинка и оксида цинка с 1, 4, 8 % примеси алюминия. Определенные по этим графикам величины ширины запрещенной зоны E_g получаются равной 3,25 – 3,65 эВ. Можно заметить существенное возрастание значений ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации алюминия, что хорошо согласуется с данными предыдущих исследований [4, 5] полученных различными методами. Это возрастание может быть объяснено тем, что пленки ZnO:Al являются полупроводниками, в которых уровень Ферми лежит возле зоны проводимости, и это означает, что уровни в нижней части зоны проводимости заняты электронами.

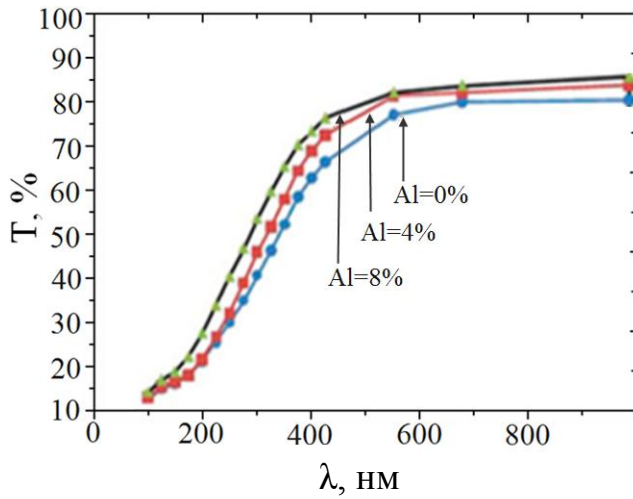


Рис. 3.32. Спектры пропускания образцов ZnO:Al с разным содержанием алюминия, осажденных при температуре $T_s = 773$ К

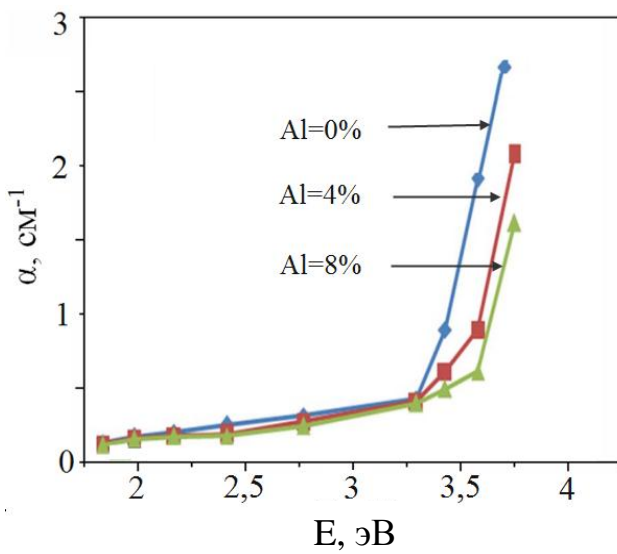


Рис. 3.33. Зависимость коэффициента оптического поглощения $\alpha(E)$ от энергии для образцов ZnO:Al, осажденных при температуре $T_s = 773$ К

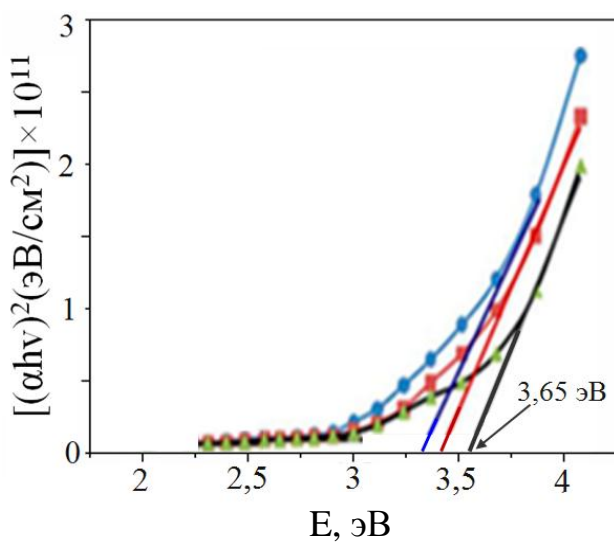


Рис. 3.34. Определение ширины запрещенной зоны пленок ZnO:Al, осажденных при температуре $T_s = 773$ К

Существенное возрастание ширины запрещенной зоны сильно легированного материала вследствие перекрытия зоны проводимости и зоны примесных состояний называется эффектом Бурштейна-Мооса.

На рис. 3.35-3.37 приведены зависимости значений оптической ширины запрещенной зоны от времени осаждения, температуры подложки и уровня легирования в пленках оксида цинка.

Так, при повышении времени осаждения пленок (рис. 3.35) происходит увеличение значения E_g . Это объясняется тем, что при увеличении времени осаждения толщина пленки, соответственно, увеличивается, а значит, увеличивается активная область фотопреобразования материала.

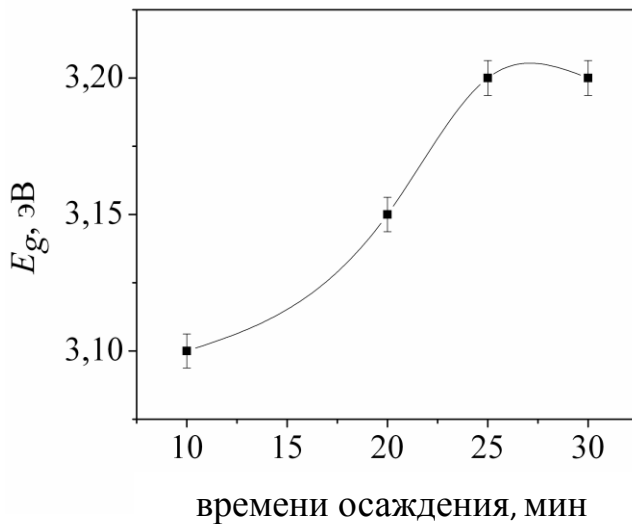


Рис. 3.35. Зависимость E_g от времени осаждения пленок оксида цинка

Из рис. 3.36 видно что при повышении температуры подложки значение E_g сначала уменьшается от $E_g = 3,15$ эВ до $E_g = 3,10$ эВ, а потом увеличивается до $E_g = 3,3$ эВ.

Данное явление, а именно увеличения значения E_g при увеличении температуры конденсации, можно объяснить эффектом Бурштейна-Мооса. Аналогичный эффект и объяснение к нем также применимо и в случае со взаимосвязью E_g и уровнем легирования оксида цинка (концентрацией алюминия) – рис. 3.37.

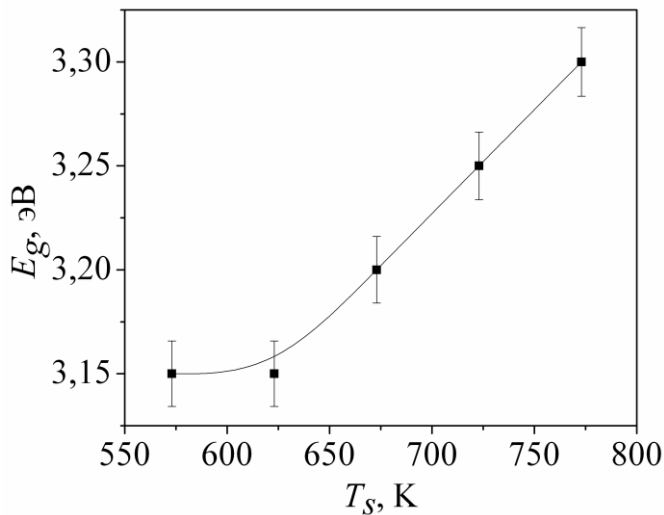


Рис. 3.36. Зависимость E_g от температуры подложки пленок оксида цинка

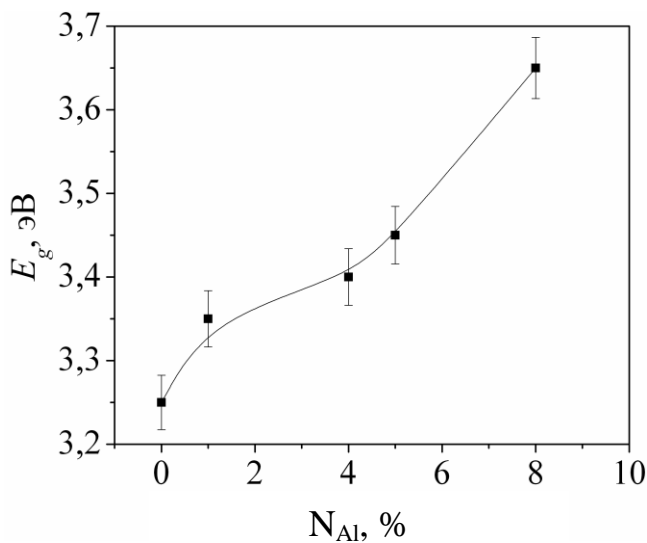


Рис. 3.37. Зависимость E_g от уровня легирования пленок оксида цинка

3.4. Электрофизические свойства пленок оксида цинка и AlN

3.4.1. Влияние температуры на электрофизические свойства пленок оксида цинка [188, 189] Изменение проводимости пленок ZnO, полученных при разных температурах подложки и содержащих разную концентрацию легирующей примеси, демонстрирует рис. 3.38. Как видно из рисунка, при одинаковом содержании примеси электропроводность образцов определяется температурой подложки. Она возрастает при увеличении T_s . Это связано с улучшением кристаллической структуры пленок, в частности, увеличением их размера зерна. Вследствии этого уменьшается рассеяние носителей заряда на границах зерен,

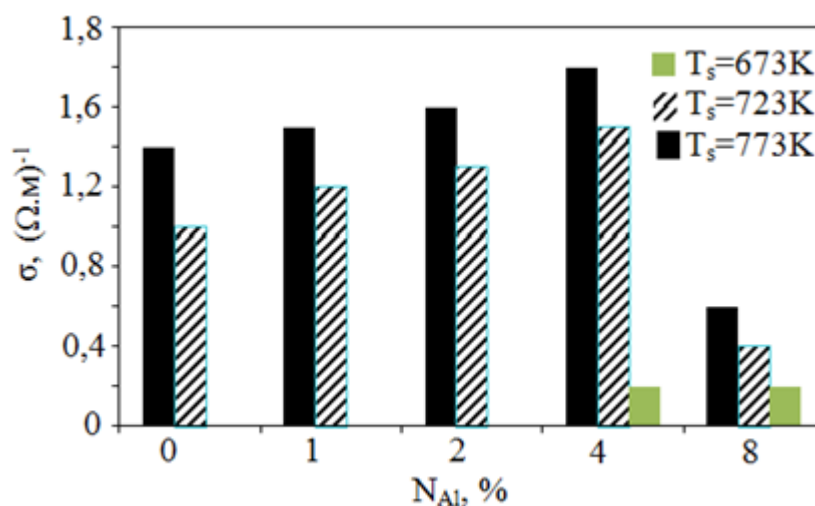


Рис. 3.38. Проводимости пленок оксида цинка с 1, 2, 4, 8 % примесью алюминия полученных при разных температурах подложек ($T_s = 673, 723$ и 773 К)

Таблица 3.8

**Результаты измерения электрических параметров пленок ZnO
методом Холла**

| Холловская подвижность μ , $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ | Концентрация носителей, m^{-3} | Тип носителей | Коэффициент Холла R_H , $\text{m}^3/\text{Kл}$ | Тип пленки |
|---|---|---------------|--|--------------------------|
| $22,95 \times 10^{-4}$ | $3,9 \times 10^{23}$ | <i>n</i> | $- 1,6 \times 10^{-6}$ | ZnO (0% Al) беспримесный |
| $26,923 \times 10^{-4}$ | $5,0 \times 10^{23}$ | <i>n</i> | $- 1,25 \times 10^{-6}$ | ZnO:Al(4% Al) |
| $15,05 \times 10^{-4}$ | $2,6 \times 10^{23}$ | <i>n</i> | $- 2,4 \times 10^{-6}$ | ZnO:Al(8% Al) |

что приводит к росту подвижности носителей заряда. Установлено, что при одинаковой температуре получения, электропроводность материала определялась концентрацией Al. Она росла при увеличении C Al до 5 %, после чего начала уменьшаться. Экспериментальные измерения эффекта Холла представлены в таблице 3.8.

Снижение проводимости материала пленок при высокой концентрации Al ($C_{Al} > 5 \%$), как видно из таблицы, обусловлено как уменьшением концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике, так и их подвижности (табл. 3.7).

3.4.2. Электрофизические свойства пленок ZnO:Al, нанесенных методом магнетронного распыления [188]

Выращиваемые при помощи метода SCSD пленки оксида цинка легировались алюминием для улучшения их качества и электрических характеристик. На рис. 3.39 представлен график зависимости удельного электрического сопротивления беспримесных пленок оксида цинка и пленки с примесью алюминия после отжига при $T_s = 923 \text{ K}$, 20 с. Удельное электросопротивление материала снижается в присутствии примеси алюминия, как и после быстрой фототермической обработки при $T_s = 923 \text{ K}$. К примеру, в наших экспериментах беспримесные пленки ZnO имеют удельное электрическое сопротивление около $10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, а сопротивление пленки ZnO с 1% примесью алюминия $-0,7 \times 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, сниженное при $T_s = 923 \text{ K}$, 20 с (рис. 3.39). Снижение сопротивления материала происходит вследствие замещения алюминием атомов цинка и генерации большого количества электронов, поскольку алюминий в ZnO является донором. Сопротивление пленок оксида цинка с примесью алюминия снижается при концентрации алюминия до 2 %. Это можно объяснить тем, что ионный радиус алюминия меньше, чем радиус цинка. Поэтому снижение сопротивления при добавлении примеси происходит из-за замены ионов Zn^{2+} ионами Al^{3+} .

Необратимые изменения в электрических свойствах наблюдались, когда пленки оксида цинка подвергались быстрой фототермической обработке после выращивания при температуре выше $T_s = 573$ К в течение 20 с. В диапазоне температур получения $T_s = (823 - 923)$ К наблюдалось улучшение устойчивости образцов оксида цинка. Согласно нашим экспериментальным измерениям образцы на основе оксида цинка с примесью алюминия обладают большей устойчивостью проводимости по сравнению с беспримесными пленками ZnO.

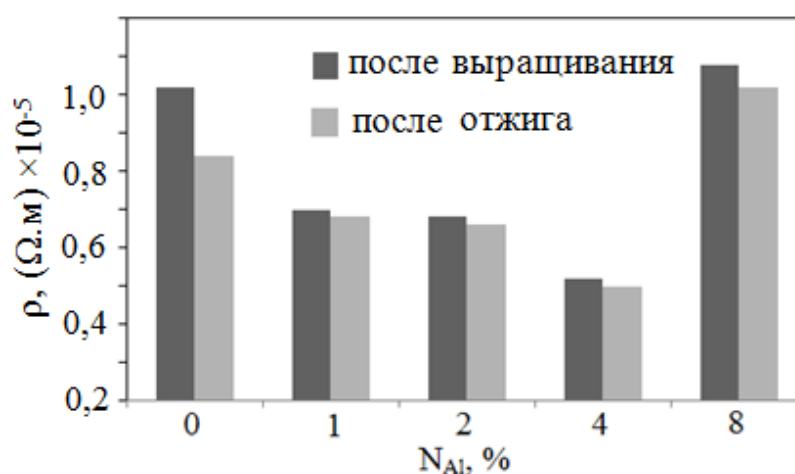


Рис. 3.39. Значения удельного сопротивления пленок оксида цинка с разным уровнем легирования непосредственно после выращивания и после отжига (при $T_s = 923$ К, 20 с)

Пленки оксида цинка с 1,0 % примесью алюминия обладают проводимостью n -типа после отжига и электрическим удельным сопротивлением около $0,7 \times 10^{-5}$ Ом·м. Таким образом, эти пленки могут применяться в качестве наноструктурных электродов в солнечных элементах с гетеропереходом.

3.4.3. Электрические свойства солнечных элементов на основе ZnO [191]

Изучение электрических свойств в условиях освещения включает измерение тока и напряжения,

Используя источник света (100 мВт/см^2) для солнечных элементов типа ($n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$). Контур для этого случая представлен на рис. 3.40.

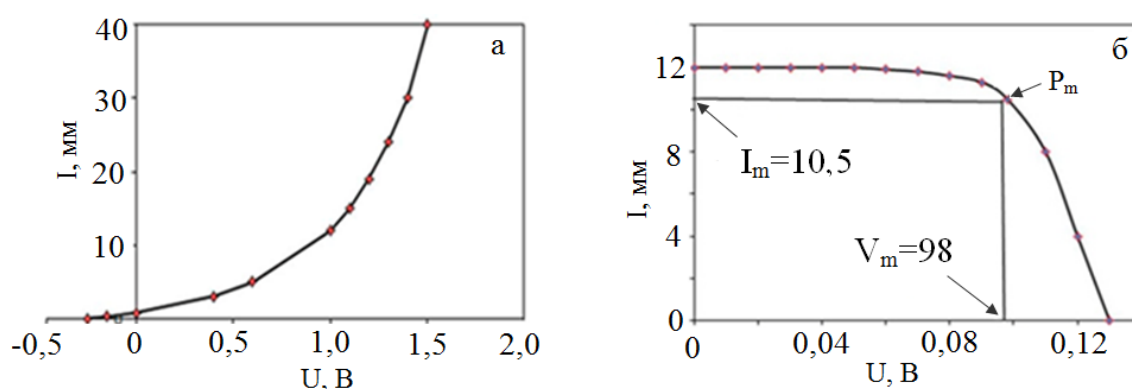


Рис. 3.40. ВАХ СЭ с гетеропереходом $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$

В таблице 3.9 приведены основные выходные параметры гетеросистемы $n\text{-ZnO}/\text{CdS}/p\text{-Si}$. Из таблицы видно, что значения V_{oc} и J_{sc} возрастают при увеличении толщины слоя Si. Значение коэффициента полезного действия достигает максимального значения при достижении толщины слоя кремния 600 нм. Дальнейшее увеличение КПД при увеличении толщины слоя Si выше 600 нм не наблюдалось. Оптимальный КПД для данного преобразователя составлял 9 %. Необходимо также отметить, что значение КПД резко возросло при повышении толщины слоя кремния до 400 нм, а затем увеличение значения размывалось (400-600 нм).

Таблица 3.9

Выходные параметры гетеросистемы $n\text{-ZnO}/\text{CdS}/p\text{-Si}$

| $V_{oc}, \text{В}$ | $J_{sc}, \text{мА/см}^2$ | $FF, \%$ | $\eta, \%$ | толщина Si, nm |
|--------------------|--------------------------|----------|------------|----------------|
| 0,430 | 15,45 | 75,42 | 5,01 | 100 |
| 0,451 | 21,47 | 74,47 | 7,21 | 200 |
| 0,458 | 24,39 | 73,28 | 8,23 | 300 |
| 0,460 | 26,07 | 72,15 | 8,71 | 400 |
| 0,462 | 27,13 | 71,02 | 8,92 | 500 |
| 0,462 | 27,20 | 71,01 | 8,97 | 600 |

Проведя численный анализ солнечного преобразователя, в состав которого входят слои Si и CdS, были исследованы электрические свойства

солнечной батареи Si/CdS/ZnO в зависимости от толщины слоев. Увеличение толщины поглощающего слоя Si приводит к увеличению значений выходных параметров данного гетероперехода.

3.4.4. Электрофизические свойства пленок нитрида алюминия [196,197]

В работе была исследована зависимость емкости пленки нитрида алюминия от частоты (f) электрического тока (рис. 3.41).

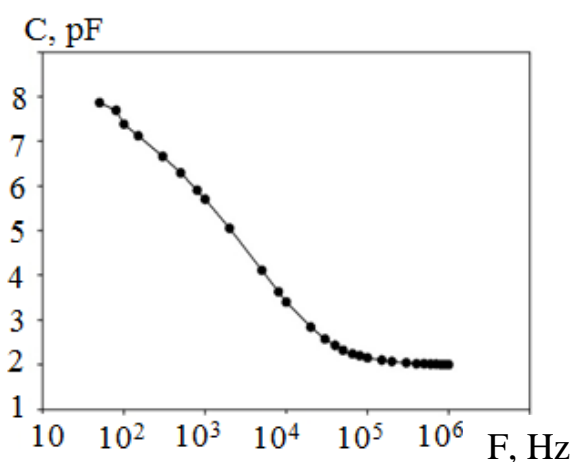


Рис. 3.41. Зависимость емкости пленки нитрида алюминия (C) от частоты (f)

Результаты измерения диэлектрической проницаемости нитрида алюминия и тангенса угла диэлектрических потерь показаны на рис. 3.42 а.

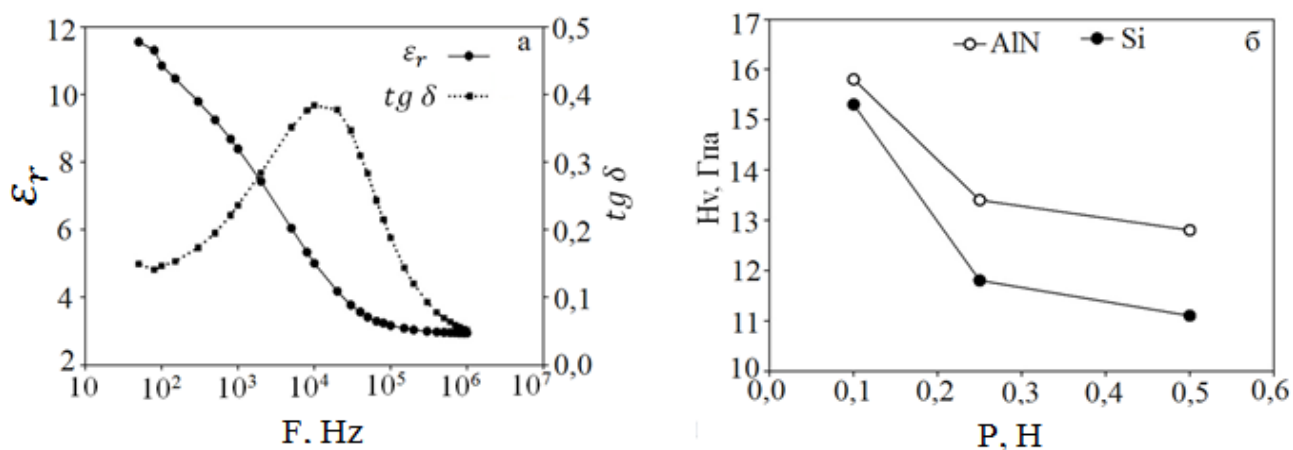


Рис. 3.42. Зависимость диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь нитрида алюминия от частоты (а), испытания на микротвёрдость кремния без и с пленками нитрида алюминия (б)

Установлено, что диэлектрическая проницаемость материала снижается от 11,5 до 2,94, при возрастании частоты от 50 Гц до 1 мГц, что связано с поляризацией диполей. Пик тангенса угла диэлектрических потерь наблюдался при частоте 10 кГц и достигал значения 0,39, что также указывает на существование поляризации с ориентацией диполей.

Зависимость микротвердости кремния пленки нитрида алюминия представлена на рис. 3.42 б. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что пленки нитрида алюминия упрочнили кремниевую поверхность, что связано с высокой степенью упаковки атомов, присутствующей в кристаллической решетке нитрида алюминия.

Выводы к разделу 3

В результате исследования морфологии поверхности, структурных, оптических, электрофизических свойств и элементного состава пленок оксида цинка, полученных при разных режимах нанесения, было установлено, что:

1. Пленки ZnO, нанесенные методом CVD, являются поликристаллическими, однородными по площади и имеют удовлетворительную адгезию к подложке. При низких температурах конденсации наблюдался послойный рост пленок.

2. Обработка рентгенограмм показала, что пленки оксида цинка имеют гексагональную структуру типа вюртцит с преимущественной интенсивностью пика (002), что хорошо коррелируется с литературными данными.

3. Исследования оптических характеристик конденсатов показали, что пленки оксида цинка имеют высокий коэффициент пропускания $T(\lambda)=70-80\%$, что свидетельствует о том, что данный материал является вполне приемлемым для использования его в качестве оконного слоя в однопереходных tandemных и солнечных элементах. При повышении температуры конденсации происходит увеличение ширины запрещенной зоны материала от 3,01 эВ до 3,24 эВ.

4. В результате проведенных исследований определены основные условия нанесения высокотекстурированных, структурно совершенных поликристаллических пленок ZnO. Благодаря высоким значениям коэффициентов пропускания и преломления в широком диапазоне длин волн и при низком уровне отражения света они могут быть использованы в солнечных элементах и других устройствах.

5. Было изучено влияние введения примеси алюминия в материал на структурные и оптические свойства соединения. Методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДАР) был определен его элементный состав. В результате было получено, что примесь алюминия в пленке составляет приблизительно 8 %.

РАЗДЕЛ 4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ

4.1. Выбор входных параметров [191-193]

За последние два десятилетия моделирование основных характеристик тонкопленочных солнечных элементов стало признанным методом оптимизации их параметров [125].

Значительное количество пакетов программ для моделирования было разработано в университетах и исследовательских институтах, которые обычно являются общедоступными и бесплатными. Эта группа программ включает пакеты AMPS-1D, SCAPS-1D, PC-1D, ASA и AFORS-HET. Все программы являются одномерными и могут быть использованы для прямого или косвенного оценивания характеристик солнечных элементов [124, 126-127]. В принципе, любая числовая программа способна решать основные уравнения, которые используются для моделирования тонкопленочных солнечных элементов. Основными уравнениями при этом являются: уравнение Пуассона и уравнения непрерывности для электронов и дырок [125, 133-134].

Таблица 4.1

Базисные входные параметры [125]

| | Свойства слоя | |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| | ZnO | Si |
| W , мкм | 1 | 3 |
| $\varepsilon / \varepsilon_0$ | 9 | 10 |
| μ_e | 100 | $1,45 \cdot 10^3$ |
| μ_h | 25 | 500 |
| n, p , см ⁻³ | n: 10^{18} | n: 10^{17} |
| E_g , эВ | 3,3 | 1,12 |
| N_C , см ⁻³ | $2,2 \cdot 10^{18}$ | $2,2 \cdot 10^{18}$ |
| N_V , см ⁻³ | $1,8 \cdot 10^{19}$ | $1,8 \cdot 10^{19}$ |

Моделирование предполагает задание основных параметров материалов входящих в ГП $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$.

В настоящее время проведено большое количество исследований в результате которых определялись основные характеристики слоев ZnO и Si [128, 131]. Входные параметры, используемые нами в этих работах, приведены в табл. 4.1.

4.2. Моделирование солнечных элементов на основе $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$

4.2.1. Влияние рабочей температуры [191] Для расчета параметров была представлена диаграмма энергетических зон структуры $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ в условиях равновесия.

Уровень Ферми постоянен в диаграмме, как показано на рис. 4.1.

В процессе эксплуатации солнечные элементы разогреваются, что может существенно изменить их рабочие характеристики.

В связи с этим, нами исследовались влияние температуры на вид ВАХ гетероперехода $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$.

Моделирование проведено в интервале температур $T = 280\text{-}380$ К. Установлено, что при повышении температуры значение V_{xx} солнечного элемента уменьшается, это обусловлено температурной зависимостью тока насыщения.

При увеличении температуры эксплуатации уменьшается ширина запрещенной зоны материала, что способствует ускорению рекомбинации электронно-дырочных пар, в результате этого процесса значение J_{sc} немного уменьшается. Зависимость FF от рабочей температуры можно установить, зная зависимость V_{xx} от температуры как показано на рис. 4.2. Уменьшение J_{sc} и V_{xx} при увеличении температуры эксплуатации солнечного элемента приводит к снижению их эффективности. Зависимость выходных параметров фотоэлектронных преобразователей от рабочей температуры представлена в табл. 4.2.

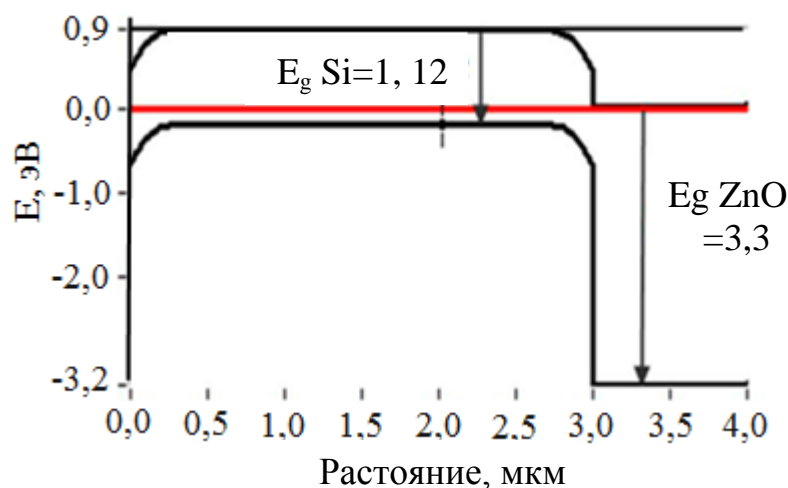


Рис. 4.1. Диаграмма энергетических зон СЭ с гетеропереходом $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ в условиях термодинамического равновесия [191]

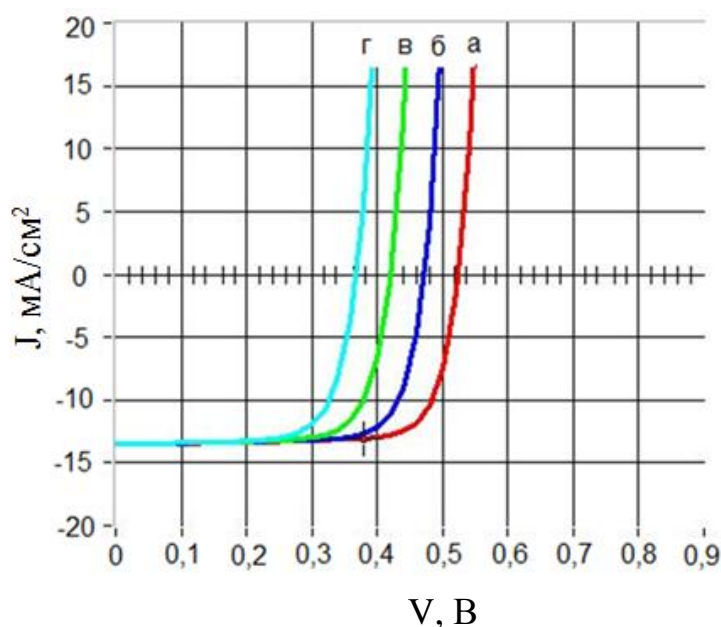


Рис. 4.2. ВАХ СЭ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ при разных температурах эксплуатации : а – 280 К, б – 300 К, в – 320 К, г – 340 К, д – 360 К, е - 380 К

Таблица 4.2

Выходные параметры $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ солнечного элемента при разных температурах

| № | T , К | J_{sc} , mA/cm^2 | V_{xx} , В | FF , % | η , % |
|---|---------|------------------------------------|--------------|----------|------------|
| а | 280 | 13,527 | 0,523 | 77,78 | 5,50 |
| б | 300 | 13,519 | 0,472 | 76,44 | 4,88 |
| в | 320 | 13,511 | 0,421 | 74,32 | 4,23 |
| г | 340 | 13,503 | 0,369 | 71,72 | 3,57 |

4.2.2. Влияние толщины поглощающего слоя *p*-Si [191]

Влияние толщины поглощающего слоя Si на световые ВАХ показано на рис. 4.3. При моделировании толщина слоя Si изменялась от 0,1 мкм до 3 мкм. Очевидно, что значения J_{sc} и V_{oc} возрастают с увеличением толщины поглощающего слоя *p*-Si как показано на рис. 4.3. Уменьшение толщины поглощающего слоя способствует приближению области с высокой скоростью рекомбинации поверхности к обедненной области вблизи гетероперехода.

Если толщина поглощающего слоя уменьшается, то рекомбинационный контакт в тыльной поверхности будет очень близко располагаться к обеднённой области. Влияние толщины *p*-Si поглощающего слоя на выходные параметры представлено в табл. 4.3. Влияние толщины поглощающего слоя *p*-Si на квантовый выход СЭ представлено на рис. 4.4. Как уже упоминалось, фотоны с большей длиной волны будут поглощаться на большей глубине в пределах *p*-Si слоя, таким образом, влияние толщины *p*-Si слоя на квантовый выход происходит в области от $\lambda = 380 - 1200$ нм.

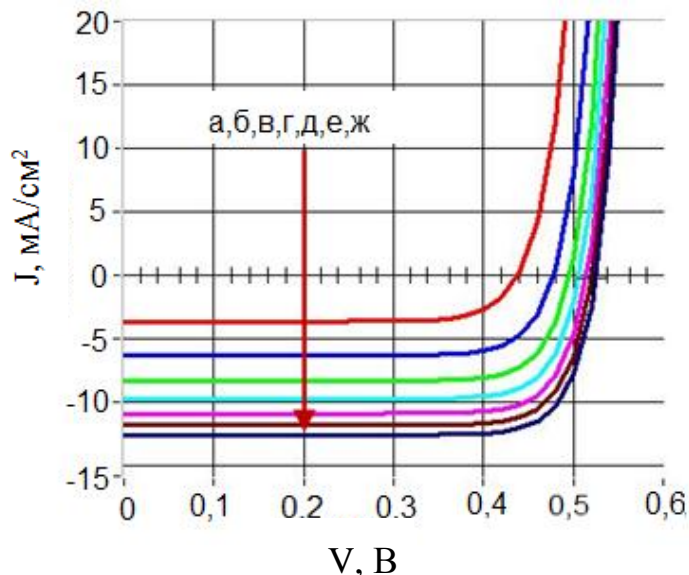


Рис. 4.3. ВАХ СЭ *n*-ZnO/*p*-Si при разной толщине поглощающего слоя Si: а - 0,1 мкм, б - 0,5 мкм, в - 1 мкм, г - 1,5 мкм, д - 2 мкм, е - 2,5 мкм, ж - 3 мкм, *n*- слой = 3 мкм, $N_a = N_d = 10^{19}$ см⁻³

Основные параметры СЭ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ при разной толщине абсорбирующего слоя Si

| № | Толщина Si, мкм | V_{xx} , В | J_{sc} , мА/см ² | FF , % | η , % |
|---|-----------------|--------------|-------------------------------|----------|------------|
| а | 0,1 | 0,44 | 3,64 | 76,44 | 1,22 |
| б | 0,5 | 0,48 | 6,32 | 78,43 | 2,37 |
| в | 1,0 | 0,50 | 8,34 | 79,26 | 3,27 |
| г | 1,5 | 0,51 | 9,77 | 79,74 | 3,94 |
| д | 2,0 | 0,51 | 10,88 | 79,96 | 4,47 |
| е | 2,5 | 0,52 | 11,80 | 80,21 | 4,93 |
| ж | 3,0 | 0,53 | 12,58 | 80,35 | 5,31 |

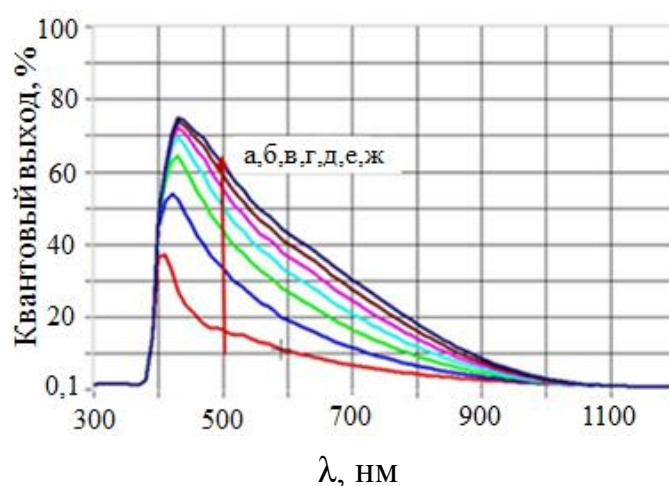


Рис. 4.4. Квантовый выход СЭ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ при различной толщине абсорбирующего слоя Si: а - 0,1 мкм, б - 0,5 мкм, в - 1 мкм, г - 1,5 мкм, д - 2 мкм, е - 2,5 мкм, ж - 3 мкм, n -слой = 3 мкм, $N_a = N_d = 10^{19} \text{ см}^{-3}$

Если толщина p -Si абсорбирующего слоя увеличивается, то это способствует поглощению большого количества фотонов и приводит к созданию дополнительных пар электрон-дырка. Этот процесс происходит вдали от области контакта с тыльной поверхности, обладающий повышенной рекомбинационной активностью. Таким образом, квантовый выход возрастает с увеличением толщины абсорбирующего слоя в интервале длин волн $\lambda=380 - 1200$ нм.

4.2.3. Влияние толщины n -ZnO [183, 191]

Влияние изменения толщины оконного слоя n -ZnO на ВАХ СЭ n -ZnO/ p -Si представлено на рис. 4.5. При моделировании толщина слоя n -ZnO изменялась от 0,5 до 3 мкм. Установлено, что при увеличении толщины слоя n -ZnO значения V_{xx} и J_{sc} СЭ уменьшились.

При увеличении толщины слоя n -ZnO в нем поглощается большее количество фотонов с энергией $h\nu > E_g(\text{ZnO})$. Влияние толщины слоя ZnO на параметры солнечного элемента представлено в табл. 4.4. Уменьшение числа фотонов попадающих в абсорбирующий слой, обладающих энергией большей, чем запрещенная зона ZnO слоя, приводит к снижению квантового выхода СЭ в области между $\lambda=200-380$ нм, как показано на рис. 4.6.

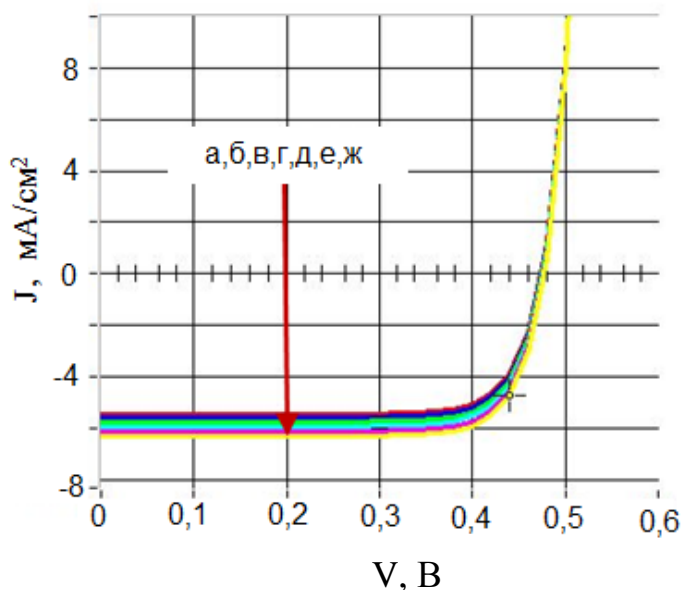


Рис. 4.5. ВАХ солнечного элемента n -ZnO/ p -Si при разной толщине оконного слоя ZnO: а - 0,1 мкм, б - 0,3 мкм, в - 0,5 мкм, г - 0,75 мкм, д - 1 мкм, е - 2 мкм, p -слой = 3 мкм, $N_a = N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$

**Основные параметры СЭ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ при разной толщине оконного слоя
ZnO**

| № | Толщина ZnO, мкм | V_{xx} , В | J_{sc} , мА/см ² | FF , % | η , % |
|---|------------------|--------------|-------------------------------|----------|------------|
| а | 0,1 | 0,46 | 13,06 | 77,04 | 4,67 |
| б | 0,3 | 0,46 | 12,77 | 77,18 | 4,57 |
| в | 0,5 | 0,46 | 12,68 | 77,22 | 4,54 |
| г | 0,8 | 0,46 | 12,62 | 77,21 | 4,52 |
| д | 1,0 | 0,46 | 12,59 | 77,20 | 4,52 |
| е | 2,0 | 0,40 | 12,50 | 80,35 | 4,50 |

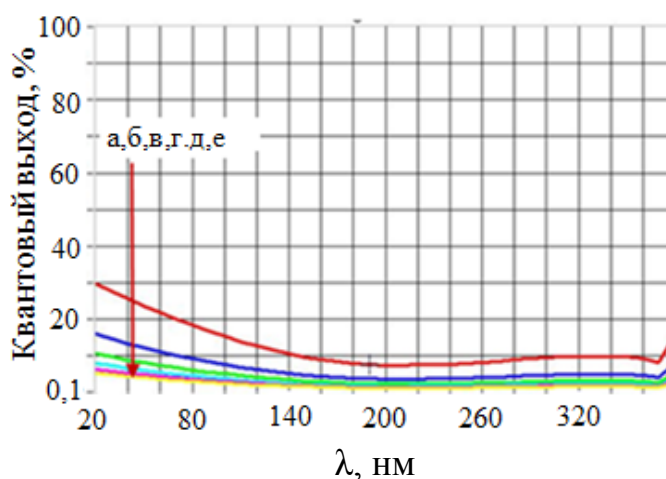


Рис. 4.6. Квантовый выход солнечного элемента $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ при разной толщине абсорбирующего слоя ZnO: 0,1 мкм - а; 0,3 мкм - б; 0,5 мкм - в; 0,75 мкм - г; 1 мкм - д; 2 мкм - е, p -слой - 3 мкм, $N_a = N_d = 10^{18} \text{ см}^{-3}$

4.2.4. Влияние концентрации примеси [191]

Влияние уровня легирования абсорбирующего слоя p -Si на вид ВАХ СЭ представлено на рис. 4.7 - 4.8 и табл. 4.5. Принималось, что слой ZnO содержал $N_D = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ доноров и имел толщину $d = 3 \text{ мкм}$.

Таблица 4.5

Влияние уровня легирования абсорбирующего слоя p -Si (0,5 мкм), $N_d=10^{19} \text{ см}^{-3}$

| Концентрация примеси, N_A | V_{xx} , В | J_{sc} , мА/см ² | FF , % | η , % |
|-----------------------------|--------------|-------------------------------|----------|------------|
| 10^{16} | 0,25 | 6,66 | 62,82 | 1,06 |
| 10^{17} | 0,35 | 6,46 | 72,05 | 1,61 |
| 10^{18} | 0,41 | 6,36 | 76,55 | 2,02 |
| 10^{19} | 0,48 | 6,33 | 78,43 | 2,37 |
| 10^{20} | 0,54 | 6,06 | 71,89 | 2,37 |

При увеличении концентрации примеси в слое Si, уменьшается ширина области пространственного заряда, таким образом, возрастает величина электрического поля в обеднённом слое вблизи гетероперехода. Это приводит к увеличению значений V_{xx} при толщине абсорбирующего слоя Si 3 мкм и 0,5 мкм. С возрастанием электрического поля также увеличивается диффузионная длина носителей заряда.

Следовательно, увеличивается вероятность собирания носителей заряда гетеропереходом. Это приводит к уменьшению значения J_{sc} , в интервале толщины абсорбирующего слоя p -Si от 0,5 до 3 мкм n -ZnO слоя, как показано на рис. 4.8. Уменьшение становится более выраженным для очень тонкого абсорбирующего слоя, как показано на рис. 4.9 (при толщине абсорбирующего слоя 3 мкм, толщине 3 мкм n -ZnO слоя).

Для тонкого абсорбирующего слоя Si (0,5 мкм) η увеличивается с возрастанием концентрации примеси из-за уменьшения значения J_{sc} .

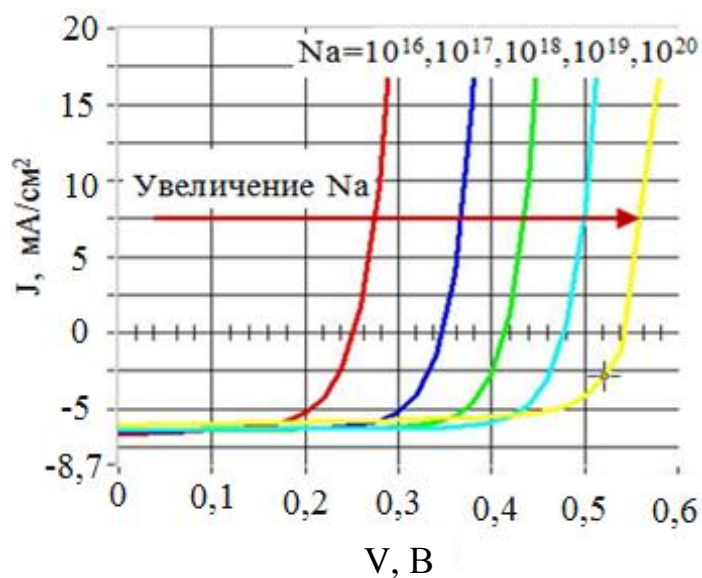


Рис. 4.7. Влияние концентрации примеси абсорбирующего слоя p -Si при толщине 0,5 мкм на вид ВАХ СЭ

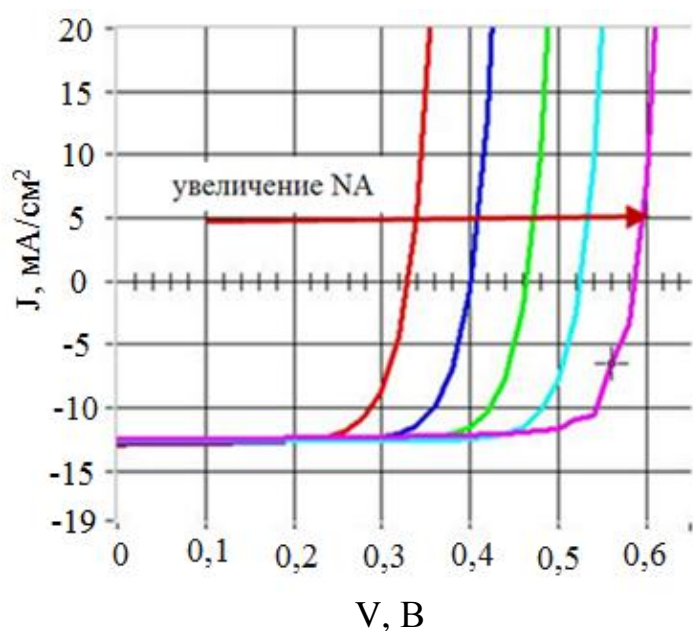


Рис. 4.8. Влияние концентрации примеси абсорбирующего слоя p -Si при толщине 3 мкм

Таблица 4.6

Влияние концентрации примеси абсорбирующего слоя p -Si (3 мкм), $N_d=10^{19}$ см⁻³

| Концентрация примеси, N_a | V_{xx} , В | J_{sc} , mA/cm ² | FF , % | η , % |
|-----------------------------|--------------|-------------------------------|----------|------------|
| 10^{16} | 0,33 | 12,89 | 72,16 | 3,06 |
| 10^{17} | 0,40 | 12,69 | 76,28 | 3,88 |
| 10^{18} | 0,46 | 12,61 | 78,98 | 4,62 |
| 10^{19} | 0,53 | 12,58 | 80,35 | 5,31 |
| 10^{20} | 0,59 | 12,45 | 79,66 | 5,83 |

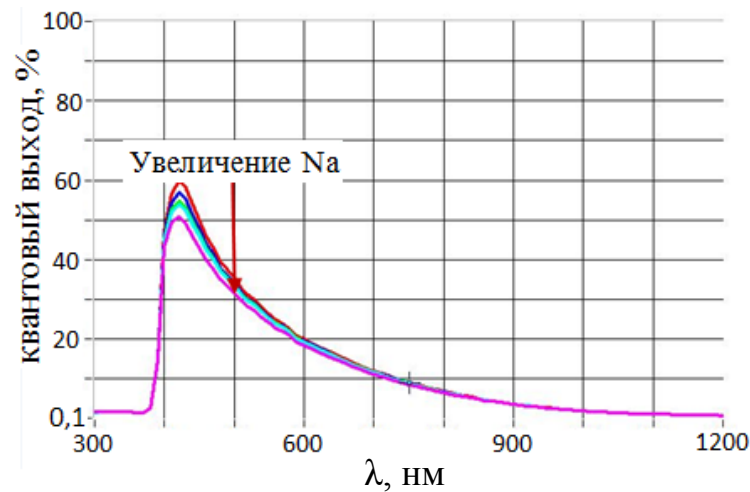


Рис. 4.9. Влияние увеличения концентрации примеси на квантовый выход абсорбирующего слоя $p\text{-Si}$ 0,5 мкм при $n\text{-ZnO}$ толщине слоя 3 мкм, $N_d = 10^{19}$ см $^{-3}$, $N_a = 10^{16} - 10^{20}$ см $^{-3}$ на квантовый выход СЭ

При увеличении толщины слоя кремния до 3 мкм η СЭ увеличивается с возрастанием концентрации примеси из-за увеличения V_{xx} . Созданные светом электронно-дырочные пары достигают рекомбинационной области контакта к тыльной поверхности с высоким электрическим полем. С увеличением концентрации примеси уменьшается квантовый выход. Влияние повышения концентрации примеси на квантовый выход представлено на рис. 4.10. Результаты экспериментального определения параметров СЭ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ представлены в табл. 4.7. Проведем их сравнение с результатами моделирования. Отличие между результатами моделирования и экспериментальными исследованиями заключается в присутствии пограничных состояний на гетеропереходе и поверхностной рекомбинации в реальном устройстве. Результирующие характеристики СЭ, полученные при имитационном моделировании, представлены в табл. 4.8. Сравнивая результаты моделирования обеих солнечных элементов можно сказать о том, что при добавлении дополнительного промежуточного слоя нитрида алюминия, его присутствие в расчете существенно повышает эффективность преобразования солнечной энергии от 4,81 % до 7,25, т.е., более чем на 60 %, что в дальнейшем может быть использовано для изготовления более эффективных СЭ с более высоким КПД.

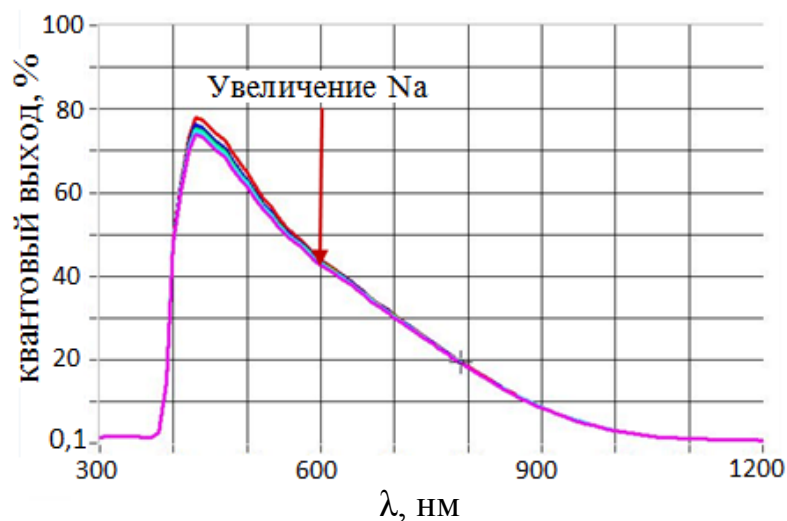


Рис. 4.10. Влияние увеличения концентрации примеси на квантовый выход p -Si абсорбирующего слоя 3 мкм при толщине n -ZnO слоя 3 мкм, $N_d = 10^{19}$, $N_a = 10^{16} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Таблица 4.7

Практические результаты СЭ n -ZnO/ p -Si

| Тип | V_{xx} , В | J_{sc} , мА/см^2 | FF , % | η , % |
|-------------------|--------------|-----------------------------|----------|-------------|
| n -ZnO/ p -Si | 0,35 | 19 | 50 | 4,33 |

Таблица 4.8

Результаты моделирования солнечного элемента n -ZnO/ p -Si при освещении, комнатной температуре и толщине слоев n , p равной 1,3 мкм соответственно

| Тип | V_{xx} , В | J_{sc} , мА/см^2 | FF , % | η , % |
|-------------------|--------------|-----------------------------|----------|------------|
| n -ZnO/ p -Si | 0,53 | 11,68 | 78,52 | 4,81 |

На рис. 4.11 приведены ВАХ (рис. 4.11 а) и значения квантового выхода (рис. 4.11 б) солнечного элемента ZnO/AlN/Si.

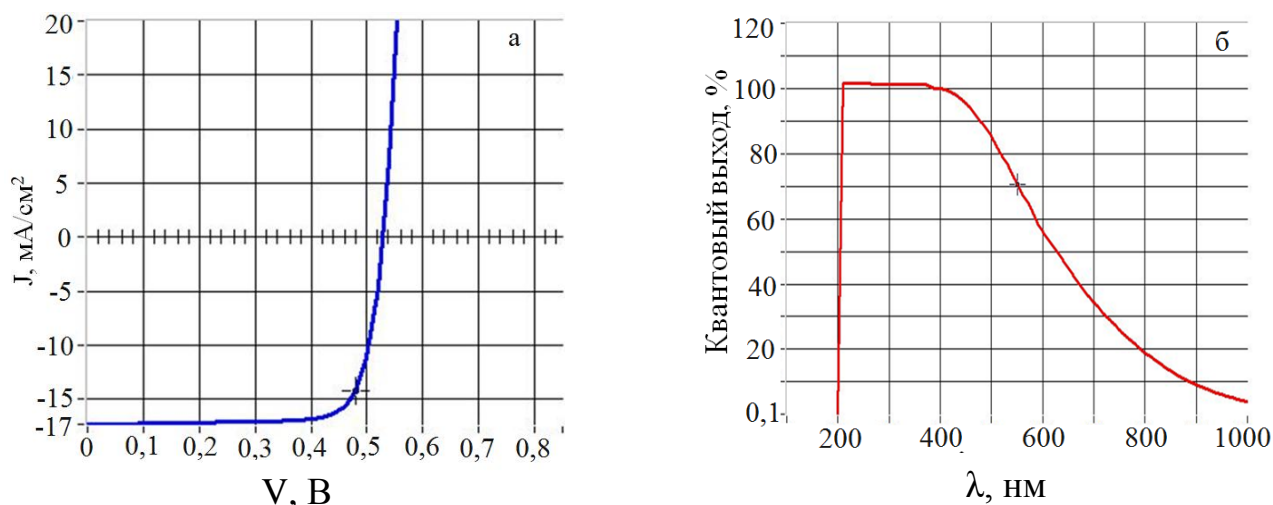


Рис. 4.11. Вольт-амперная характеристика (а) и зависимость квантового выхода от длины волны (б) СЭ ZnO/AlN/Si

В таблице 4.9 приведены данные по результатам моделирования солнечного элемента ZnO/AlN/Si.

Таблица 4.9

Результаты моделирования СЭ ZnO/AlN/Si

| V_{xx} , В | J_{sc} , мА/см ² | FF, % | η , % | Толщина, нм | | |
|--------------|----------------------------------|-------|------------|-------------|-----|-----|
| | | | | Si | AlN | ZnO |
| 0,529 | 17,311 | 79,09 | 7,25 | 400 | 300 | 400 |

Показано, что разработанный СЭ на основе нитрида алюминия *n*-ZnO/AlN/*p*-Si в сравнении с СЭ, разработанным на основе оксида цинка, имеет больший КПД (7,25 %), что свидетельствует о перспективности предложенной конструкции.

4.3. Моделирование солнечных элементов на основе *n*-ZnO/*n*-CdS/ *p*-CIGS [192]

Солнечный элемент с полупроводниковым соединением халькопирита Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) в виде тонкопленочного компонента в качестве поглощающего слоя имеет наивысшую фотогальваническую эффективность,

которая на данный момент составляет около 20% пока для лабораторных элементов .

Успешно развивается технология для получения фундаментальных свойств CIGS соединений, в особенности, регулирования фотоэлектрических характеристик этих устройств. Абсорбирующий слой для падающего света, включающий сульфид кадмия (CdS), который является основной функцией буферного слоя, представляет собой подходящее дополнение с гетеропереходом к абсорбирующему слою *p*-типа, с минимальным несоответствием параметров кристаллической решётки для минимизации дефектов, таких как пограничное состояние и пропускание падающего света. Светопроводящие окна пропускают большую часть света от солнечного спектра благодаря высокой ширине запрещенной зоны, к слою *n*-типа в переходе, который должен быть достаточно проводящим для того, чтобы служить контактом к передней поверхности.

Вследствие этого, что ZnO довольно легко выращивать, а благодаря его низкой стоимости, оксиду цинка отдаются предпочтения в применении .

Результаты моделирования солнечного элемента на основе слоев CIGS, как показано на рис. 4.11, представляют собой графики зависимости для светового и темнового тока ($V_{xx} = 725$ мВ, $J_{sc} = 28,9$ мА/см², $FF = 84,14$, $\eta = 17,65$ %). Квантовый выход на рис. 4.12 представляет собой максимальный отклик ($I-R$) % = (70-80) и смещается в пределах ниже (300-400) нм длины волн в результате рекомбинации и абсорбции в CdS и ZnO. Рабочая температура также играет важную роль при эксплуатации солнечных элементов. Оптимальная рабочая температура, используемая при моделировании, составляет 300 К. В солнечном элементе возрастание температуры в значительной степени влияет на напряжение разомкнутой цепи (V_{xx}). Влияние роста температуры на V_{xx} показано в таблице 4.9, рис. 4.13. Большинство параметров I_s зависит от температуры, однако концентрация собственных носителей (n_i) оказывает наиболее значительное влияние. Ширина запрещенной зоны немного сужается, что может ускорить рекомбинацию электронно-дырочных пар (ЭДП) между валентной зоной и зоной проводимости.

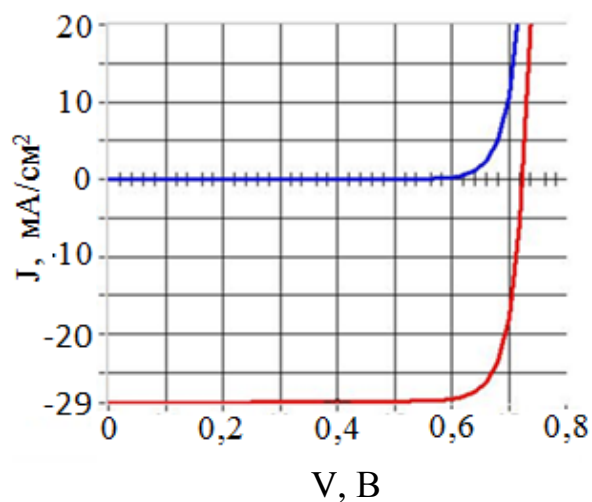


Рис. 4.11. Светловые и темновые ВАХ солнечного элемента со слоем CIGS

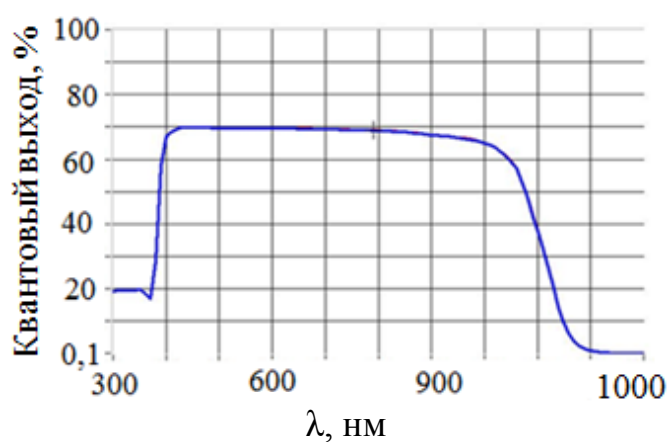


Рис. 4.12. Квантовый выход солнечного элемента n -ZnO/CdS/CIGS

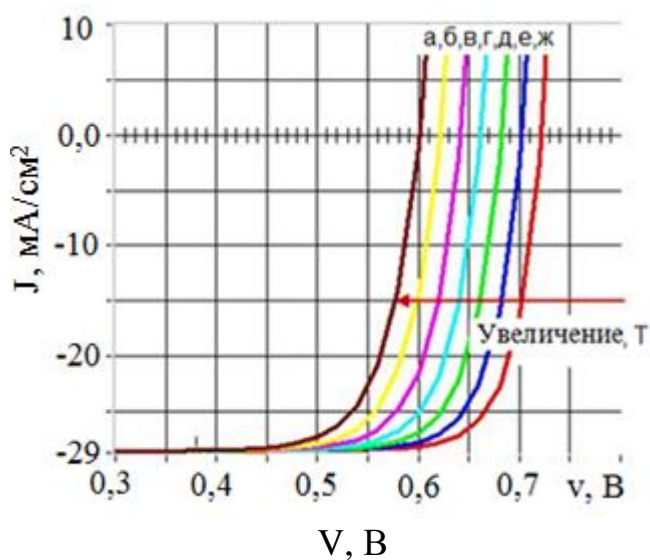


Рис. 4.13. ВАХ солнечного элемента n -ZnO/CdS/CIGS при различных температурах T : а – 300 К, б – 310 К, в – 320 К, г – 330 К, д – 340 К, е – 350 К, ж – 360 К

ВАХ солнечного элемента на основе CIGS при разных температурах

| $T, \text{ K}$ | $V_{xx}, \text{ В}$ | $J_{sc}, \text{ mA/cm}^2$ | $FF, \%$ | $\eta, \%$ |
|----------------|---------------------|---------------------------|----------|------------|
| 300 | 0,72 | 28,74 | 83,88 | 17,42 |
| 310 | 0,70 | 28,74 | 83,22 | 16,79 |
| 320 | 0,68 | 28,74 | 82,54 | 16,18 |
| 330 | 0,66 | 28,73 | 81,84 | 15,58 |
| 340 | 0,64 | 28,73 | 81,08 | 14,96 |
| 350 | 0,62 | 28,73 | 80,30 | 14,34 |
| 360 | 0,60 | 28,73 | 79,50 | 13,72 |

Отсюда видно, что запрещенная зона при более высокой температуре нестабильна, и это может привести к рекомбинации электронов и дырок во время перехода по этим областям. Таким образом, J_{sc} немного уменьшается, как показано в табл. 4.9. Зависимость коэффициента заполнения FF от рабочей температуры может отклоняться от зависимости V_{xx} от температуры. Коэффициент заполнения FF обратно пропорционален рабочей температуре, как показано в табл. 4.9. Снижение V_{xx} , I_{sc} и FF с увеличением температуры эксплуатации приводит к уменьшению эффективности η . Влияние толщины абсорбирующего слоя CIGS на V_{xx} и J_{sc} представлено в табл. 4.10. Оба значения возрастают при увеличении толщины поглощающего слоя CIGS; длины волн падающего света поглощаются, что в свою очередь приводит к образованию электронно-дырочных пар. Длинноволновые фотоны проникают глубже в слой CIGS, таким образом, FF и η возрастают с увеличением толщины слоя CIGS, как показано в табл. 4.10. Наилучшее значение квантового выхода достигается при толщине 3 мкм солнечного элемента CIGS и составляет 17,72 [135]. Таким образом, влияние абсорбирующего слоя CIGS на квантовый выход происходит в пределах $\lambda = (400 - 1200)$ нм, как показано на рис. 4.14. Для тонкого поглотителя область образования будет находиться рядом с рекомбинационной областью контакта к тыльной поверхности, что снижает количество образованных электронно-дырочных пар и квантовый выход.

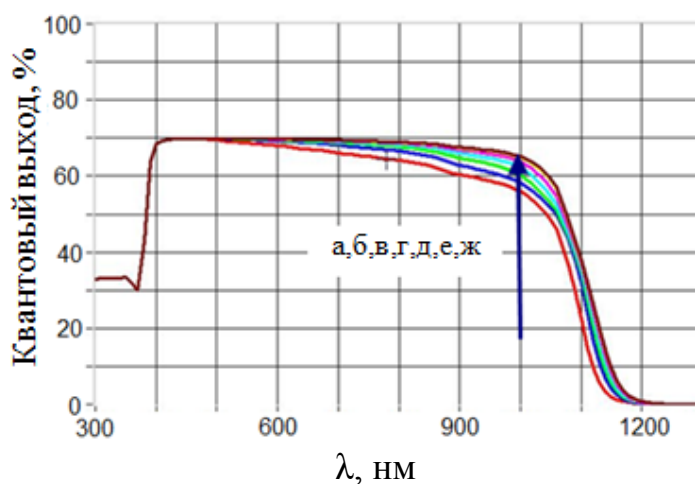


Рис.4.14. Квантовый выход солнечного элемента $n\text{-ZnO/CdS/CIGS}$ при разной толщине абсорбирующего слоя: а-0,3 мкм, б-0,8 мкм, в-1,3 мкм, г-1,8 мкм, д-2,3 мкм, е-2,8 мкм, ж-3 мкм

Таблица 4.10

ВАХ СЭ $n\text{-ZnO/CdS/CIGS}$ при разной толщине абсорбирующего слоя.

| CIGS, d , мкм | V_{xx} , В | J_{sc} , mA/cm^2 | FF , % | η , % |
|--------------------|--------------|------------------------------------|----------|------------|
| 0,3 | 0,68 | 27,03 | 81,39 | 14,90 |
| 0,8 | 0,69 | 27,90 | 82,26 | 15,95 |
| 1,3 | 0,71 | 28,30 | 83,01 | 16,58 |
| 1,8 | 0,71 | 28,61 | 83,47 | 17,03 |
| 2,3 | 0,72 | 28,84 | 83,72 | 17,37 |
| 2,8 | 0,72 | 29,01 | 83,96 | 17,63 |
| 3 | 0,73 | 29,07 | 84,04 | 17,72 |

При увеличении толщины слоя до 0,3 мкм процесс образования происходит далеко от области контакта в тыльной поверхности, поэтому квантовый выход будет возрастать, однако при увеличении толщины слоя до 3 мкм квантовый выход уменьшается за счет фотонного поглощения. В большинстве случаев, толщина оптимального буферного слоя CdS должна находиться в пределах 50 нм – 60 нм. В данном исследовании толщина CdS слоя варьировалась от 0,001 до 0,1 мкм, V_{xx} и J_{sc} уменьшаются с увеличением толщины CdS слоя, как показано в табл. 4.11. Большая толщина буферного слоя приводит к большему фотонному поглощению. Коэффициент заполнения FF% также снижается при уменьшении V_{xx} и J_{sc} , как показано в табл. 4.11. С увеличением толщины буферного слоя, больше фотонов, переносящих энергию ($h\nu \geq E_g$ - CdS), поглощаются этим слоем, таким образом, уменьшается число фотонов, которые могут достичь абсорбирующего слоя.

В результате этого, квантовый выход снижается с 17,66 до 17,60, как показано в табл. 4.11, и находим, что при толщине CdS слоя 10 нм достигается наивысший квантовый выход, равный 17,66.

Таблица 4.11

ВАХ СЭ n -ZnO/ n -CdS/CIGS при разной толщине CdS слоя.

| CdS, d , мкм | V_{xx} , В | J_{sc} , мА/см ² | FF, % | η , % |
|-------------------|--------------|-------------------------------|-------|------------|
| 0,001 | 0,7522 | 28,955 | 84,08 | 17,66 |
| 0,005 | 0,7522 | 28,946 | 84,07 | 17,65 |
| 0,025 | 0,7521 | 28,916 | 84,06 | 17,64 |
| 0,050 | 0,7521 | 28,894 | 84,06 | 17,63 |
| 0,060 | 0,7520 | 28,890 | 84,05 | 17,62 |
| 0,080 | 0,7519 | 29,888 | 84,05 | 17,61 |
| 0,100 | 0,7518 | 29,886 | 84,04 | 17,60 |

Влияние толщины слоя оксида цинка ZnO на выходные параметры солнечного элемента n -ZnO/ n -CdS/ p -CIGS оказалось схожим с влиянием толщины слоя CdS, но отличаются по значению. Увеличение толщины слоя ZnO приводит к снижению V_{xx} , J_{sc} , как показано в табл. 4.12. Коэффициент заполнения FF снижается с 84,1 до 84,03, как показано в табл. 4.12. Квантовый

выход уменьшается с 17,82 до 17,44. Потеря квантового выхода происходит также в области $\lambda = 300 \text{ нм} - \lambda = 400 \text{ нм}$, как показано на рис. 4.14.

Таблица 4.12

ВАХ СЭ $n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-CIGS}$ при разной толщине слоя оксида цинка.

| ZnO, d , нм | V_{xx} , В | J_{sc} , mA/cm^2 | FF , % | η , % |
|------------------|--------------|------------------------------------|----------|------------|
| 0,05 | 0,7254 | 29,231 | 84,10 | 17,82 |
| 0,07 | 0,7253 | 29,162 | 84,09 | 17,78 |
| 0,10 | 0,7252 | 29,077 | 84,08 | 17,72 |
| 0,20 | 0,7251 | 28,894 | 84,06 | 17,61 |
| 0,30 | 0,7250 | 28,782 | 84,05 | 17,53 |
| 0,40 | 0,7249 | 28,700 | 84,04 | 17,48 |
| 0,50 | 0,7249 | 28,632 | 84,03 | 17,44 |

4.4. Моделирование освещения фронтальной и тыльной стороны тонкопленочного солнечного элемента $n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-CIGS}$ [193]

Моделирование структуры [контакт к фронтальной поверхности / $n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-CIGS}/$ контакт к тыльной поверхности] тонкопленочного солнечного элемента было проведено при помощи моделирующей программы SCAPS-1D. Для освещения передней стороны контакта к тыльной поверхности служил молибден.

При освещении тыльной стороны молибден был заменен проницаемым проводящим оксидом (ППО), таким как оксид индия и олова. Оксид индия и олова обладает 85% проницаемостью при длине волны 550 нм [2]. Спектр света, используемый для моделирования результатов, представляет собой один источник освещения, называемый AM1.5. Общая генерация – это сумма генераций длин волн.

На рис. 4.15 представлена общая генерация при помощи AM1.5. Генерация коротковолновым и длинноволновым светом в элементе $n\text{-CdS}/p\text{-CIGS}$ представлена на рис.4.16 а и 4.16 б соответственно.

Коротковолновой свет ($\lambda \leq 400$ нм) значительно поглощается и, следовательно, не возникает слишком глубокой генерации, а большая часть процесса генерации будет происходить в буферном слое CdS и в оконном слое оксида цинка ZnO.

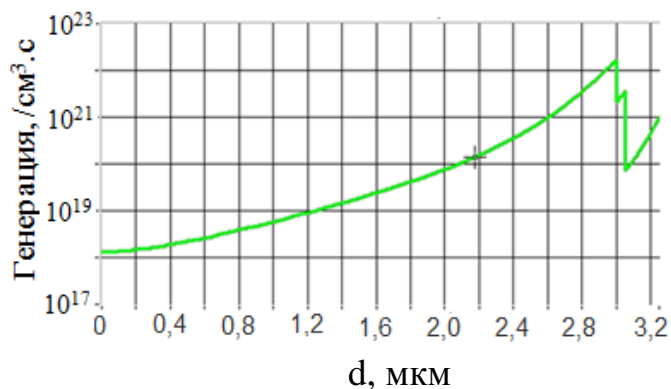


Рис.4.15. Общая генерация при помощи одного источника освещения в исходном элементе.

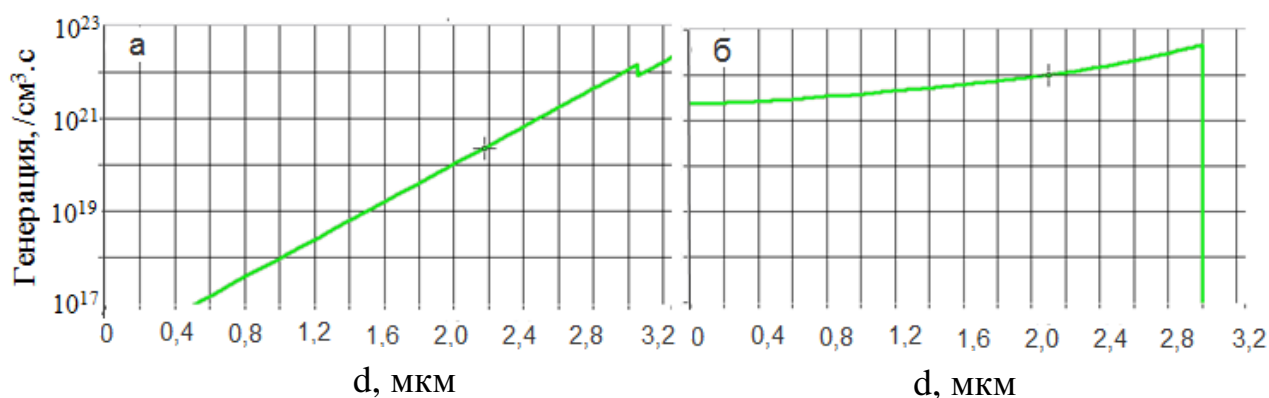


Рис.4.16. Генерация при помощи (а) коротких волн ($\lambda \leq 400$ нм) и (б) длинных волн ($\lambda \geq 600$ нм) в СЭ n-ZnO/n-CdS/p-CIGS

Длинноволновой свет ($\lambda \geq 600$ нм), обладающий меньшим коэффициентом поглощения (α), показывает более глубокий уровень поглощения и генерации в солнечном элементе, и большая часть поглощения будет происходить в поглощающем слое CIGS [136]. Зависимость выходных параметров, таких как фотоЭДС V_{oc} , ток короткого замыкания J_{sc} , коэффициент заполнения FF , КПД η и квантовый выход $QE(\lambda)$ солнечного элемента n-ZnO/n-CdS/p-CIGS от толщины поглощающего слоя для освещения передней и тыльной стороны, представлена на рис. 4.16.

Для освещения передней стороны и фотоЭДС (напряжение разомкнутой цепи) V_{xx} , и плотность тока короткого замыкания J_{sc} элемента возрастали при увеличении толщины абсорбирующего слоя с 200 нм до 3000 нм.

Значение V_{xx} остается высоким до тех пор, пока толщина абсорбирующего слоя составляет менее 500 нм. Увеличение толщины CIGS приводит к поглощению более длинных волн света как представлено на рис. 4.17

что в свою очередь приводит к образованию электронно-дырочных пар. Таким образом, значения V_{xx} и J_{sc} возрастают при увеличении толщины абсорбирующего слоя. Это впоследствии приведет к увеличению коэффициента заполнения FF и КПД η солнечного элемента.

Если толщина абсорбирующего слоя уменьшится, то рекомбинационная область контакта к тыльной поверхности будет очень близко располагаться к обеднённой области. Таким образом, электроны будут легко захвачены этим контактом для процесса рекомбинации. Следовательно, меньшее число электронов будет участвовать в процессе генерации. В результате этого были снижены выходные параметры для тонкого поглотителя.

Для освещения тыльной стороны необходимо, чтобы большая часть света поглощалась основной частью абсорбирующего слоя CIGS.

Для освещения тыльной стороны и поглотителя с большей толщиной, поглощенный свет создает носители в основной части поглотителя и чаще всего вдали от электрического поля перехода, рядом с высокорекombинационной областью контакта к тыльной поверхности. Таким образом, при одинаковой толщине абсорбирующего слоя значения V_{xx} и J_{sc} для освещения тыльной стороны будут меньше, чем значения V_{xx} и J_{sc} при освещении фронтальной стороны, как показано на рис. 4.17 а, б. Также при освещении тыльной стороны значение V_{xx} возрастает при увеличении толщины абсорбирующего слоя с 200 нм до 600 нм, поскольку фотоны поглощаются около перехода, и создаваемые электронно-дырочные пары будут иметь большую вероятность разделения. При толщине поглотителя свыше 600 нм, фотоны поглощаются вдали от электрического поля, таким образом, значение V_{xx} уменьшается с увеличением

толщины поглощающего слоя до 3000 нм. Значение J_{sc} снижается при увеличении толщины поглотителя для освещения тыльной стороны, поскольку фотоны поглощаются рядом с рекомбинационной областью контакта к тыльной поверхности, вдали от области пространственного заряда. Снижение значений V_{oc} и J_{sc} приводит к уменьшению коэффициента заполнения FF и КПД η , как показано на рис. 4.17 в, г.

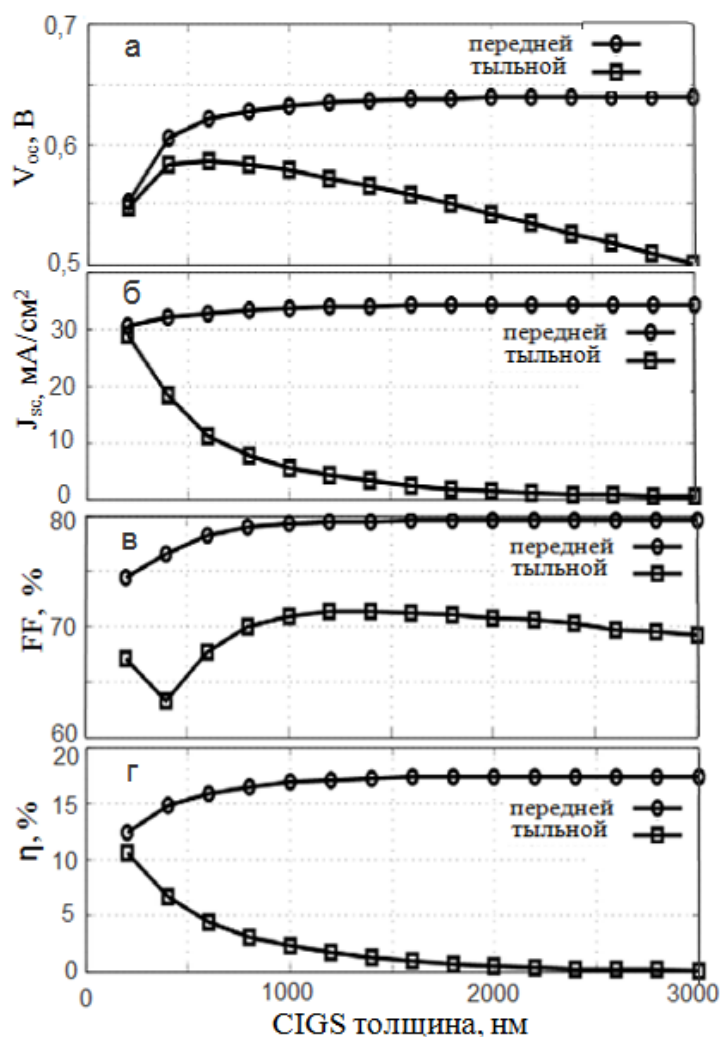


Рис. 4.17. Зависимость выходных параметров от толщины поглощающего слоя для освещения фронтальной и тыльной сторон

При освещении фронтальной стороны длинноволновые фотоны поглощаются в пределах слоя CIGS (как представлено на рис. 4.18).

Таким образом, влияние толщины поглощающего слоя CIGS на квантовый выход $QE(\lambda)$ происходит в пределах от $\lambda = 520$ нм до $\lambda = 1200$ нм, как показано на рис. 4.18. Для поглощающего слоя с большей толщиной

процесс генерации происходит вдали от области контакта в тыльной поверхности, и, в результате этого, квантовый выход возрастает с увеличением толщины поглощающего слоя. На рис. 4.18 представлен квантовый выход $QE(\lambda)$ элемента для освещения тыльной стороны (красным) в сравнении с квантовым выходом $QE(\lambda)$ для освещения фронтальной стороны (синим) для толщины поглощающего слоя 500 нм.

На этом рисунке становятся очевидными потери поглощенных фотонов из-за поглощения вдали от электрического поля и вблизи с высокорекombинационной областью контакта к тыльной поверхности для освещения тыльной стороны. Потери фотонов больше, если их коэффициент поглощения выше (короткие длины волн).

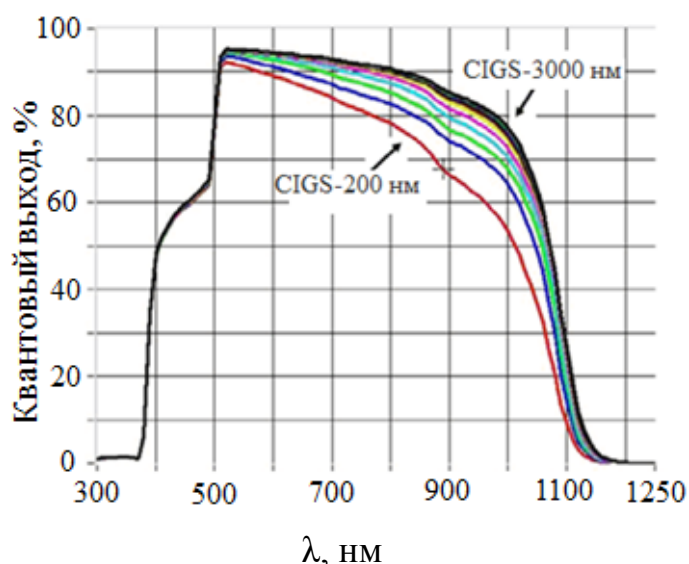


Рис. 4.18. Изменение квантового выхода исходного солнечного элемента с изменением толщины поглощающего слоя

Зависимость квантового выхода для освещения тыльной стороны от толщины поглощающего слоя CIGS представлена на рис. 4.19. Зависимость квантового выхода для освещения тыльной стороны от толщины поглощающего слоя CIGS представлена на рис. 4.20. Толщина составляла 0,25 мкм, 0,5 мкм и 1 мкм. Фотоны с высоким коэффициентом поглощения (малая длина волн) имеют высокую вероятность генерации в тонком поглотителе (меньше 0,5 нм),

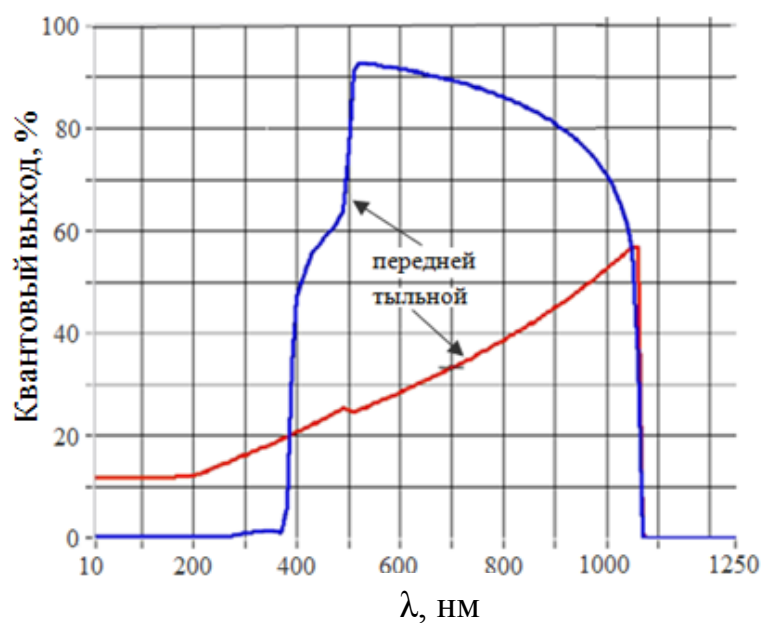


Рис. 4.19. Квантовый выход при освещении фронтальной и тыльной стороны для толщины поглощающего слоя CIGS 500 нм

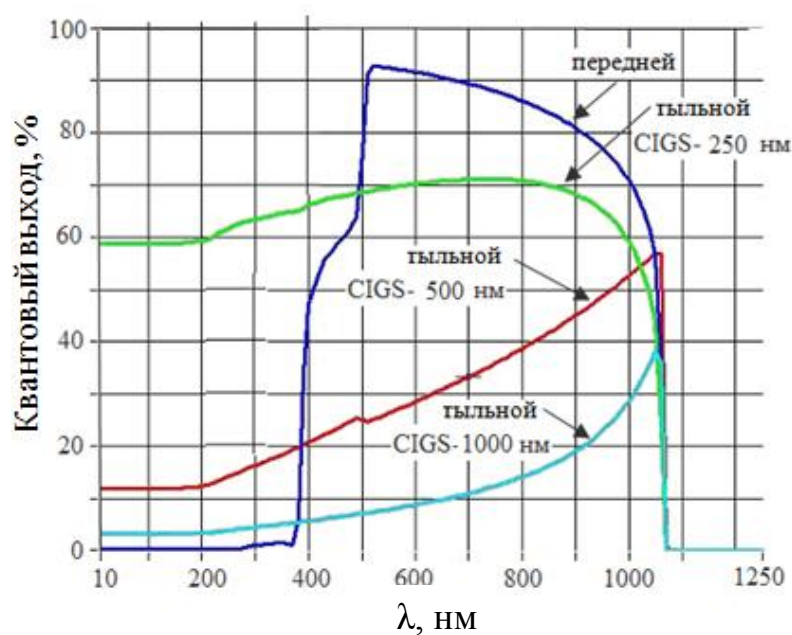


Рис. 4.20. Зависимость квантового выхода от толщины поглотителя при освещении тыльной стороны по сравнению с освещением фронтальной стороны

поскольку он будет создавать электронно-дырочные пары около электрического поля. Квантовый выход при малой длине волны является высоким для освещения тыльной стороны по сравнению с освещением фронтальной стороны, так как фотоны высокой энергии будут поглощаться буферным слоем CdS при освещении передней стороны.

Влияние освещения тыльной стороны на вольтамперные характеристики и квантовый выход $QE(\lambda)$ тонкопленочного солнечного элемента CdS/CIGS было изучено экспериментально.

Накада и др. [86]. Он рассматривал влияние толщины абсорбирующего слоя CIGS и концентрацию галлия (Ga) при освещении тыльной стороны на выходные параметры и квантовый выход. Полученные результаты моделирования хорошо согласовывались с этими практическими результатами.

4.5. Анализ результатов моделирования параметров солнечного элемента n-ZnO/n-CdS/p-Si [191-192]

Солнечный элемент Si обладает сложной многослойной структурой. Анализ элемента усложняется непростой оконной структурой, состоящей из тонкого буферного слоя (CdS или другой вариант) и двойной TCO слой (например, беспримесный оксид цинка ZnO и следующий за ним оксид цинка с примесью алюминия Al). Очевидно, что численное моделирование необходимо для количественного оценивания влияния допускаемых входных параметров.

На рис. 4.21 представлены вольт-амперные характеристики при помощи программы SCAPS, моделирующей структуру солнечного элемента Si с разной толщиной абсорбирующего слоя Si. Если толщина слоя возрастает с 100 нм до 600 нм, то эффективность преобразования увеличивается с 6 % до 9 %.

На рис. 4.22 представлено изменение V_{xx} и I_{sc} , включая η как функцию толщины поглотителя. Это указывает на то, что при толщине поглотителя меньше 400 нм, солнечный элемент показывает резкое падение V_{xx} , I_{sc} и, вследствие этого, снижение η . Солнечный элемент с толщиной 300 нм CIGS имеет V_{xx} равное 0,452 В и $I_{sc} = 25,4$ мА/см².

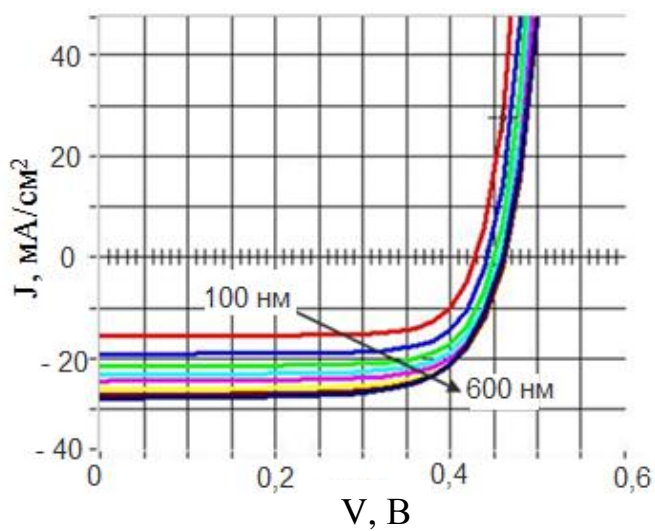


Рис. 4.21. ВАХ при разной толщине слоя Si.

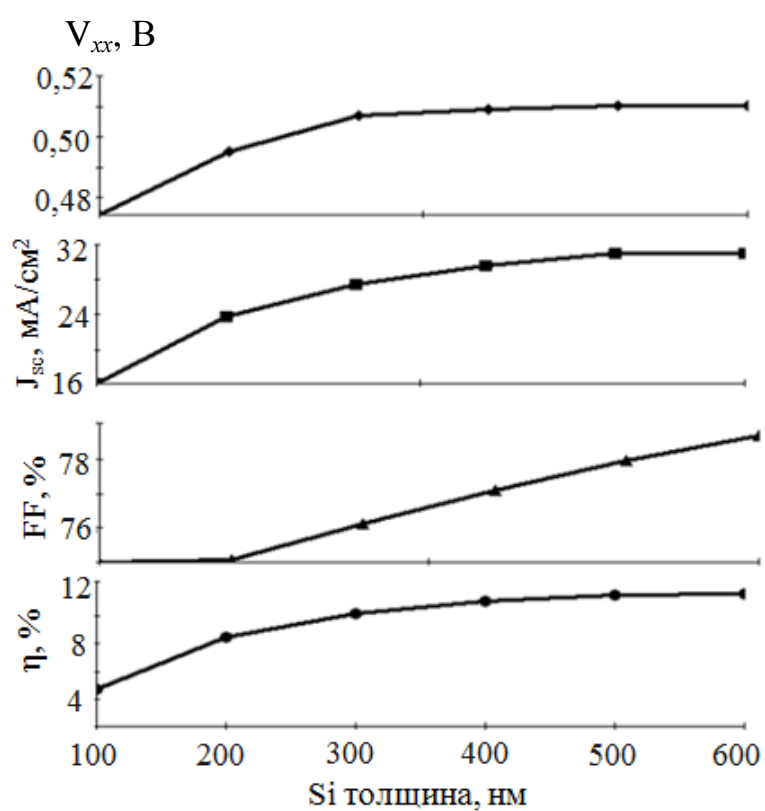


Рис. 4.22. Изменения $V_{xх}$, J_{sc} , и эффективности как функция толщины Si

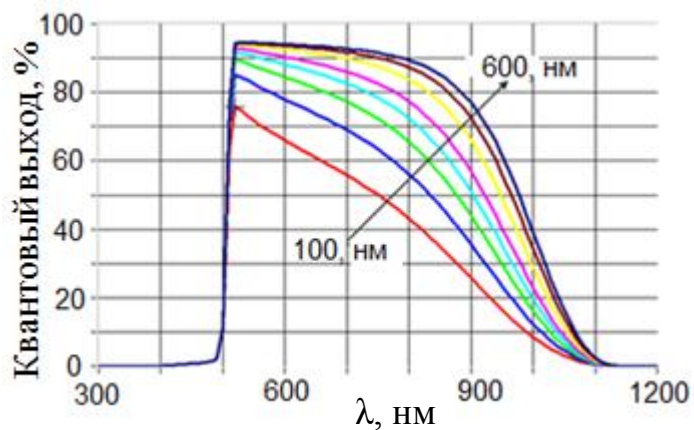


Рис. 4.23. Квантовый выход для разной толщины Si

Спектральная характеристика, представленная на рис. 4.23, указывает на то, что поглотитель с толщиной меньше 300 нм теряет часть J_{sc} около границы зоны (~ 1000 нм) Si. С увеличением толщины абсорбирующего слоя снижается вероятность рекомбинации носителей, генерированных при поглощении фотона с контактом к тыльной поверхности. Рекомбинация главным образом зависит от глубины перехода. С увеличением толщины слоя, глубина перехода уменьшается относительно толщины слоя. Таким образом, носители, генерированные при поглощении фотона, накапливаются при большей толщине абсорбирующего слоя. Спектр квантового выхода на рис. 4.24 предполагает, что при большей толщине абсорбирующего слоя Si накапливается максимальное число носителей и достигается максимальное значение эффективности конверсии фотона ~ 70 %.

Выводы к разделу 4

1. Было проведено комплексное моделирование темновых и световых вольт-амперных характеристик СЭ на основе гетеросистем $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ (CIGS), $n\text{-ZnO}/\text{AlN}/p\text{-Si}$, $n\text{-ZnO}/n\text{-ZnS}/p\text{-Si}$.
2. Изучено влияние ряда параметров поглощающих и оконных слоев а именно: температуры эксплуатации, толщины абсорбирующего слоя (Si), концентрации примесей в поглощающем и оконном слоях на характер этих зависимостей.
3. Показано, что увеличение толщины поглощающего слоя $p\text{-Si}$ от 0,1 до 3,0 мкм приводит к улучшению основных параметров СЭ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$: V_{xx} от 0,44 до 0,53 В, J_{sc} от 3,64 mA/cm^2 до 12,58 mA/cm^2 , FF от 76,44% до 80,35%, КПД от 1,22% до 5,31%. Одновременно увеличение толщины оконного слоя ZnO в тех же интервалах ведет к уменьшению J_{sc} от 13,06 mA/cm^2 до 12,50 mA/cm^2 и росту FF от 77,04% до 80,35%, в результате КПД фотопреобразователя незначительно снижается от 4,67 до 4,50%.

Увеличению КПД СЭ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ может быть достигнуто путем увеличения уровня легирования поглощающего слоя

от 10^{16} до 10^{20} см^{-3} и введения дополнительного слоя AlN на гетерогранице.

4. К аналогичному эффекту - возрастанию V_{xx} (0,68-0,73 В), J_{sc} (27,03-29,07 $\text{мА}/\text{см}^2$), FF (81,39-84,04%), η (14,90-17,72%) в СЭ на основе гетероперехода

$n\text{-ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$ ведет увеличение толщины поглощающего слоя CIGS от 0,1 мкм до 3 мкм. Влияние толщины слоя ZnO на выходные параметры элемента оказалось схожим с влиянием толщины слоя CdS, но они отличаются по значению. Увеличение толщины слоя ZnO приводит к снижению V_{xx} , J_{sc} при этом коэффициент заполнения FF снижается с 84,1 до 84,03 а КПД фотоэлемента уменьшается от 17,82 до 17,44. Показано что фоточувствительность такого СЭ существенно выше при облучении с фронтальной стороны через оконные слои.

5. Введение промежуточного слоя CdS в СЭ $n\text{-ZnO}/p\text{-Si}$ и реализация структуры фотопреобразователя в виде $n\text{-ZnO}/n\text{-CdS}/p\text{-Si}$ приводит к улучшению основных параметров устройства.

6. Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными результатами полученными в работе. Отличие между результатами моделирования и практическими исследованиями объясняется наличием приповерхностных состояний на интерфейсах и поверхностной рекомбинацией в реальных устройствах.

ВЫВОДЫ

В диссертационной работе было проведено комплексное исследование морфологии поверхности, структурных, оптических, электрофизических свойств и элементного состава пленок ZnO, AlN и ZnO, легированных алюминием, полученных при разных режимах осаждения.

В результате были сформулированы такие обобщающие выводы:

1. Пленки ZnO, AlN и ZnO, легированные алюминием и полученные методами CVD, золь-гель-методом и методом магнетронного распыления, являются поликристаллическими и имеют высокую адгезию к подложке. При этом:

– пленки ZnO и ZnO, легированные алюминием, характеризуются размерами ОКР 24,0 и 22,4 нм соответственно, параметры решетки ZnO составляют $a = 0,3249$ нм, $c = 0,5206$ нм, а для ZnO, легированного алюминием, с концентрацией до 8 % – $a = 0,3253$ нм, $c = 0,5209$ нм;

– при повышении температуры подложки от 623 до 773 К наблюдалось изменение механизма роста пленок от послойного к столбчатому с аксиальной текстурой роста конденсатов;

– средний размер зерна при повышении температуры нанесения увеличивался от 0,1 до 1,5 мкм.

2. Исследование оптических характеристик пленок показало, что слои ZnO имеют высокий коэффициент пропускания (около 75–80 %). Это свидетельствует о том, что такое соединение может быть успешно использовано в качестве оконного слоя в СЭ. Показано, что при повышении температуры подложки до 773 К происходит увеличение значения оптической ширины запрещенной зоны E_g от 3,20 до 3,30 эВ, а легирование алюминием дает соответствующие значения – от 3,25 к 3,65 эВ.

3. Показано, что для получения высокотекстурированных структурно усовершенствованных поликристаллических пленок ZnO, ZnO:Al и AlN с низким уровнем отражения света, которые могут применяться для создания высокоэффективных элементов, были использованы такие методы:

– метод CVD (химическое осаждение с газовой фазы);

– золь-гель-метод;

– метод магнетронного распыления.

Наилучшие значения структурных и оптических характеристик были найдены при получении пленок соединений методом CVD: $T_s = 773$ К;

$E_g = 3,30$ эВ – ZnO; $T_s = 773$ К; $E_g = 3,65$ эВ; $N = 8\%$ – ZnO:Al; $v = 5 \cdot 10^{-5}$ м³/с; $t = 30$ мин. Такой эффект можно объяснить установлением оптимальных термодинамических условий, близких к термодинамически равновесным.

4. Впервые было предложено и реализовано моделирование гетеросистем n -ZnO/ p -Si, n -ZnO/ n -CdS/ p -CIGS, n -ZnO/ n -CdS/ p -Si и n -ZnO/AlN/ p -Si, проведено сравнение расчетных и экспериментальных результатов. Показано, что разработанный СЭ на основе нитрида алюминия n -ZnO/AlN/ p -Si в сравнении с СЭ, разработанным на основе оксида цинка, имеет больший КПД (7,25 %), что свидетельствует о перспективности предложенной конструкции.

ПРИМЕЧАНИЯ

В завершение автор объявляет глубокую благодарность научному руководителю, доктору-физико-математических наук, заведующему кафедрой наноэлектроники СумГУ, профессору Погребняку А.Д. за постоянное внимание и руководство во время написания диссертации, Заслуженному деятелю науки и техники Украины, доктору физико-математических наук, заведующему кафедрой прикладной физики, профессору Проценко И.Е. за поддержку консультации при написании работы, сотрудникам лаборатории тонких пленок университета г. Мосул (Ирак), доценту Н.И. Джамилу, маг. И.Т. Карашу, маг. А. Х. Халиду, маг. С.Н. Абдоллах за помощь в проведении ряда оптических и электрофизических исследований, старшему научному сотруднику ИПФ НАН Украины к.ф.-м.н. Данильченко С.Н. за проведение ряда электронномикроскопических и рентгеноструктурных исследований.

Автор благодарен всем преподавателям, сотрудникам и аспирантам кафедр наноэлектроники и прикладной физики Сумского государственного университета за поддержку при выполнении и оформлении работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Poortmans J. Thin film solar cells: Fabrication, characterization and application / J. Poortmans, V. Arkhipov. – Leuven, Belgium: John Wiley & Sons, Ltd. IMEC, 2006. – p. 471.
2. Фаренбрук А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент / А.Фаренбрук, Р. Бьюб. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – С. 280.
3. II – VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures / P.Mahawela, G. Sivaraman, S. Jeedigunta [et al.] // Materials Sci. Engin. B. – 2005. – V.116. – P. 282-291.
4. Георгобиани А.Н. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А.Н. Георгобиани // УФН.–1974.–Т. 113, №1.– С.129-155.
5. Kasap S. The springer handbook of electronic and photonic materials / S.Kasap, P. Capper. – Berlin: Springer, 2007. – p.1406 .
6. Owens A. Compound semiconductor radiation detectors / A. Owens, A.Peacock // Nucl. Instrum. Methods. – 2004. – V. 531. – P. 18-37.
7. Гринев Б.В. Сцинтиляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе / Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, В.П. Семиноженко. – Київ: Наукова думка, 2007. – С. 446.
8. Викулин И.М. Инжекционные фотоприемники / И.М. Викулин, Ш.Д.Курмашев, В.И. Стафеев // ФТП. – 2008. – Т. 42, В.1. – С. 113-126.
9. Kolodziejcki L.A. Wide-bandgap II-VI heterostructures for blue/green optical sources / L.A. Kolodziejcki, R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1995. – V.25. – P. 711-753.
10. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П.Калинкин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1978. – С. 311.
11. Takahashi K. Wide bandgap semiconductors. Fundamental properties and modern photonic and electronic devices / К. Takahashi, А. Yoshikawa,

- A.Sandhu. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007. – P. 486 .
12. Физика соединений A_2B_6 / [Под ред. Георгобиани А.Н.]. – Москва: Наука, 1986. – С. 320 .
 13. Panchekha P.A. Structure and technology problems of A_2B_6 semiconductor films / P.A. Panchekha // *Functional materials*. – 2000. – V.7, №2. – P. 1-5.
 14. Панчеха П.А. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия конденсированных из ионно-молекулярного потока / П.А. Панчеха, О.Г.Алавердова, В.И. Гнидаш // *УФЖ*. – 2000. – Т.45, №1. – С. 75-80.
 15. Вакуумное напыление плёнок в квазизамкнутом объеме / Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос [и др.]. – Москва: Советское радио, 1975. – С. 60 .
 16. Lopez-Otero A. Hot-wall epitaxy / A. Lopez-Otero // *Thin Solid Films*. – 1977. – V.49. – P. 3–57.
 17. Опанасюк А.С. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок A_2B_6 і гетеропереходів на їх основі. Дис. ... докт. фіз.-мат. наук: 01.04.01.- Суми, Сумський державний університет, 2011.- С. 378.
 18. Petritz R.L. Theory of photoconductivity in semiconductor films / R.L. Petritz // *Phys.Rev.* - 1956. – V.104. – P. 1508-1516.
 19. Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO :Ga films deposited by plasma - enhanced chemical vapor deposition / J.J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf [et al.] // *Thin solid films*. – 2005. – V.473, – P. 35-40 .
 20. Sliva L. M. Study of structural, electrical, optical and magnetic properties of ZnO based films produced by magnetron sputtering. - M.Sc. Thesis: University of Puerto Rico / L. M. Sliva. – San-Juan, 2006. – P. 139 .
 21. Gaduputi J. Characterization of cadmium zinc telluride films and solar cells on glass and flexible substrates by RF sputtering. - M.Sc. Thesis: University of South Florida / J. Gaduputi. – Talahassi, 2004. – P. 128 .
 22. Characteristic of aluminium -doped zinc oxide films prepared by chemical spray pyrolysis / R. Asomoza, H. Malodonado, M. D. Olvera [et al.] // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. – 2000. – V.11, № 5. – P. 383.
 23. Effect of annealing on the electrical and optical properties of electron beam

- evaporated ZnO thin films / R. Al-Asmara, G. Ferblantier, F. Maily [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V.473, №1. – P. 49-53.
24. Chang C.C. Fabrication of high sensitivity ZnO thin film ultrasonic devices by electrochemical etch techniques / C.C. Chang, Y.E. Chen // *IEEE T Ultrason.* - 1997. – V.44, №3. – P. 624-628.
 25. Pushparajaht P. Properties of ZnO films deposited onto by spray pyrolysis / P. Pushparajaht, A. Kariem Aroft, S. Radhakrishnat // *Phys. D. Appl. Phys.*,– 1994. – V.4, №3- P. 1518 -1521.
 26. Studenikin S.A. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray Pyrolysis of zinc nitrate solution / S. A. Studenikin, N. Golege, M. Cocivera // *J Appl. Phys.*– 1998. – V.83, №4. – P. 2104-2111.
 27. De Merchant J. Preparation and doping of zinc oxide using spray pyrolysis / J. De Merchant, M. Cocivera // *Chem. Mater.* - 1995. – V.7, №9. – P. 1742-1749.
 28. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature / P. Zu Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki [et al.] // *Solid State*. –1997. - V. 103, №1. - P. 459-463.
 29. Bahadur S. Studies of AlN grown by MOVPE for electronic and optoelectronic applications. – PhD Thesis: Ulm University / S. Bahadur. – Ulm, 2010. – P. 163 .
 30. Hu J. Textured Aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical vapor deposition / J. Hu, R.G. Gordon // *J Appl. Phys.*- 1992. - V.71, №1. - P. 880.
 31. Deposition and electrical properties of N-In co doped p-type ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis / J. M. Bian, X. M. Li, X. D. Gao [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. – V.84, №4. – P. 541-543.
 32. Young D.L. Structural characterization of zinc stannate thin films / D.L. Young, Williamson, T.J. Coutts // *J Appl. Phys.* – 2002. – V.3, №1 - P. 1464-1471.
 33. Igasaki Y. The effects of deposition rate on the structural and electrical properties of ZnO:Al films deposited on (110) oriented sapphire substrates / Y. Igasaki, H. Saito // *J Appl. Phys.*- 1991.- V.70, №3.- P. 3613.
 34. P-type ZnO thin films grown by MOCVD / X. Li, S. E. Asher, B. M. Keyes[et

- al.] // Materials of the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Song D. Optimisation of ZnO : Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application / D. Song, A.G. Aberle, I. Xia // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V.195, №3. – P. 291-296.
35. Shan F. K. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films / F.K. Shan, Y.S. Yu // J Eur. Ceram. Soc. –2004. –V. 24, №2. - P. 1869-1872.
 36. Kim Y.S. Effect of preheating temperature on Structural and optical properties of ZnO thin films by sol–gel process / Y.S. Kim, W.P. Tai, S.J. Shu // Thin Solid Films. –2005 –V.491, №1. - P.54–60.
 37. Rozati S.M. Influence of substrate temperature on the structure of ZnO:Al thin films / S.M. Rozati, S.H. Akese // Cryst. Res. Technol. – 2007. – V.43, №1-3. – P. 273-275.
 38. In-situ cleaning and characterization of oxygen and zinc-terminated n-type ZnO(OOOL) surfaces / B.J. Coppa, C.C. Fulton, P. J. Hartlieb [et al.] // J Appl. Phys.- 2004. – V.95, №10. – P. 5856-5864.
 39. Goerge C.D. Studies of electrical and optical properties of ZnO:Al films / C.D. Goerge, M. Kapur, A. Mitra // Thin Solids Films. – 1986. – V.135, №2. – P. 35-39.
 40. Nanostructured ZnO and ZAO transparent thin films by sputtering-surface characterization / M. Sushea, S. Christoulakis, K. Moschovisk [et al.] // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2005. – V.10, №2. – P. 335-340.
 41. Li Q. Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat / Q. Li // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – V.103, №3. – P.41.
 42. Thomas J.M. Lattice imperfections in organic solids. Part 3, 4 / J.M. Thomas,
 43. J.O. Williams, L.M. Turton // Trans. Faraday Soc.–1968.–V. 64.–P. 2496-2504.
 44. Su. X. Synthesis and photoluminescence of aligned ZnO nanorods by thermal decomposition of zinc acetate at a substrate temperature of ~250°C / X. Su, Z. Zhang, Y. Wang, M. Zhu // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V.38, №7. – P.3934-3937.
 45. Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films

- grown on Si(100) substrates by the sol-gel process / Y. Zhang, B. Lin, X. Sun [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V.6., №1 – P.66-72.
46. Orton J.W. On the analysis of space-charge-limited-current-voltage characteristics and the density of states in amorphous silicon / J.W. Orton // *Phil. Mag.* – 1984. – V. B49, №1. – P. L1-L7.
 47. Injection currents in lamellar crystals of gallium telluride / R.S. Madatov, T.B.Tadiev, I.A. Gabulov [et al.] // *Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectron.* – 2003. – V.6, №3. – P. 278-281.
 48. Сердюк В.В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках / В.В.Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. – Одесса: Вища школа. Головное издательство, 1982. Influence of interface charge on electrical properties of ZnO/Si Heterojuncticm / L. Huan, L. C. Hui, L. Bixia [et al.] // *Chin. Phys. Lett.* – 2005. – V.22, №1. – P. 185-187.
 49. Saito M. Antibacterial, Deodon Zing, and UV absorbing materials obtained with zinc oxid (ZnO) coated fabrics / M. Saito. - *J. Indust. Text.* – 1993. – V.473, №23. – P. 150-155.
 50. Matare H.F. Carrier transport at grain boundaries in semiconductors / H.F.Matare // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 56, № 10. – P. 2605-2631.
 51. Subramanyam T. Optimisation of ZnO:Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application / T. Subramanyam, B. Srinivasulunaido, S. Uthanna // *Cryst. Res. Technol.* – 1999. – V.34, №1. – P.981-988.
 52. Song D. Optimisation of ZnO : Al films by change of sputter gas pressure for solar cell application / D. Song, A.G. Aberle, I. Xia // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V.195, №3. – P. 291-296.
 53. Stafiniak A. Properties of AlN_x thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering / A.Stafiniak, D. Muszynska, A.Szyszka // *Optica Applicata.* – 2009. – V.39, №4. – P. 717-722.
 54. Belyanen A.F. Impact-resistant protective film coatings based on AlN in electronic engineering / A.F. Belyanen , M.I, Samoelovich , V. D, Zhitkovsky // *Technol. Design Electron. Equip.* - 2005. – V.5, №1. - P. 35- 41.

55. Bi Z.X. Dielectric properties of AlN film on Si substrate / Z.X.Bi, Y.D. Zheng, R. Zhang // *J Mater. Sci: Mater. Electron.* – 2004, - V.15, №3. – P. 317-320.
56. Mohammad S.N. Emerging gallium nitride based devices. / S.N.Mohammad, A.A. Solvador, H.M. Morkoc // *Proceedings of the IEEE 83.-1995.- V.5,№ 7.* - P. 1346-1355.
57. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно оптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – Приложение. – М.: Металлургия, 1970. – С. 109 .
58. Тарбаев Н.И. Две серии полос «дислокационной» фотолюминесценции в кристаллах теллурида кадмия / Н.И. Тарбаев, Г.А. Шепельский // *ФТП.* – 2006.– Т.40, №10. – С. 1175-1180.
59. Wienke J. ZnO:In deposition by spray pyrolysis -influence of the growth condition of the electrical and optical properties / J. Wienke, A.S. Booij // *Thin Solid Films.* – 2007. – V3.№ 4. – P. 5-11.
60. Drabold D.A. Theory of defects in semiconductors / D.A. Drabold, S.K.Estreicher. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – P. 295 .
61. Temperature-dependent dielectric and electro-optic properties of a ZnO-BaTiO₃-ZnO heterostructure grown by pulsed-laser deposition / B. N. Mbenkum, N. Ashkenov, M. Lorenz [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V.86, №2. – P. 1904.
62. Aluminum nitride thin films for high frequency smart ultrasonic sensor systems / T. Herzog, S. Walter, S. Hillmann [et al.] // *18th Worls Conference on Nondestructive Testing Proceedings,.* -2012. – P. 21-28.
63. Characterization of aluminium nitride nanostructuresby XANES and FTIR spectroscopies with synchrotron radiation / S. Balasubramanian, S. Belucci, G. Cinque [et al.] // *J. Phys: Cond. Matt.-* 2006. – V.18. P. S2095-S2104.
64. Group III-Nitride alloys as photovoltaic materials / J.W. Ager-III, J. Wu, K.M. Yu [et al.] // *SPIE proceedings of the 4th International conference on Solid State Lighting.* – 2004. – P. 308-315.
65. Electronic structure of aluminum nitride: theory and experiment / S. Loughin, R.H. French, W.Y. Ching [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V.63, №9. –

- P.1182-1184.
66. Optical properties of AlN determined by vacuum ultraviolet spectroscopy and spectroscopic ellipsometry data / D.J. Jones, R.H. French, H. Mullejans [et al.] // *J. Mater. Res.* – 1999. – V.14, № 11. – P.4337-4344.
 67. Band structure and fundamental optical transitions in wurtzite AlN / J. Li, K.B. Nam, M.L. Nakarmi [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V.83, № 25. – P. 5163-5165.
 68. Properties of AlN_x thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering / A. Stafiniak, D. Muszynska, A. Szyszka [et al.] // *Optica Applicata.* -2009. – V.39, № 4. – P. 717-722.
 69. Characterization of AlN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering / M. Garcia-Mendez, S. Morales-Rodriguez, R. Machorro [et al.] // *Revista mexicana de fisica.* – 2008. – V.54, № 4. – P.271-278.
 70. Electrical and photovoltaic properties of Zinc-oxide-silicon heterojunctions / F. Zhu, K. Zhang, E. Guenther [et al.] // *Thin Solid Films.*– 2000. – V.336, №4. – P. 314.
 71. Chemical inhomogeneity in zinc telluride thin films prepared by thermal evaporation / E.E. Khawaja, M.A. Al-Daous, S.M. Durrani [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 485, №3. – P. 16-21.
 72. Murali K.R. Vacuum evaporated CdSe thin films and their characteristics / K.R. Murali, K. Srinivasan, D.C. Trivedi // *Mater. Lett.*–2005.–V.59.– P.15-18.
 73. Composition, structural, dielectric and DC characterization of vacuum-deposited ZnSe thin films / S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, S.K.Narayandass [et al.] // *Vacuum.* – 2007. – V. 81. – P. 928-933.
 74. Aqili A.K.S. Characterization of zinc telluride thin films deposited by two-source technique and post-annealed in nitrogen ambient / A.K.S. Aqili, Z. Ali, A. Maqsood // *J. Crystal Growth.*- 2011.- V.317.- P.47-51.
 75. Investigation on the properties of molecular beam deposited ZnSe films / C.W.Huang, H.M. Weng, Y.L. Jiang [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2009. – V.517. – P. 3667-3671.

76. Optical properties of ZnTe films prepared by molecular beam epitaxy / D.Franta, I. Ohlidal, P. Klapetek [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 468. – P. 193-202.
77. Twin coarsening in CdTe (111) films grown on GaAs(100) / C. Polop, I.Mora-Sero, C. Munuera [et al.] // *Acta Mat.* – 2006.– V. 54.– P. 4285-4291.
78. Development of tin oxide synthesis by plasma-enhanced chemical vapor deposition / J.J. Robbins, R.T. Alexander, M. Bai [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2001. – V4., №1.– P. 2762-2766.
79. Natsume Y. Zinc Oxide films prepared by sol-gel spin-coating / Y. Natsume, H. Sakata // *Thin Solid Films*.- 2000. –V.372. -P. 30-36.
80. Plasma - Assisted chemical vapor deposition University of Stanford / D.A. Boyd, L. Greengard, M. Brongersma [et al.] // *California*. – 2006. – V.45. – P. 2592-2597.
81. Method of control of nitrogen content in ZnO films: structural and photoluminescence properties / J.G. Ma, Y.C. Lin, R. Mu [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol.* – 2003. – V.22. – P. 94-98.
82. <http://www2.unine.ch/pv>. . – 2001.
83. Park S.Transparent p-type conducting BaCu₂S₂ films / S. Park, D.A. Keszler // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V.180, №23. – P. 4393-4394.
84. Robbins J.J. High mobility oxides: Engineered structures to overcome intrinsic performance limitations of transparent conducting oxides / J.J. Robbins, C. Wolden // *Appl. Phys.*– 2003. – V.83, №19. – P. 3933-3935.
85. Ismail R.A. Preparation and characteristics study of ZnO: (Al , Cu ,I) thin films by chemical spray pyrolysis / R. A. Ismail, A. Al- Naimi, A.A. Al-Ani // *Eur. J. Surf. Sci. Nanotech.* – 2006. – V.4 – P. 636-639.
86. Banerjee A.N. Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films / A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay // *Cryst. Growth Charact. Mater.* - 2005. - V.50. - P. 47-53.
87. Formation of p-type ZnO film on InP substrate by phosphor doping / K. Bang, D. Hwang, M. Park [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V3., №6. - P. 99-104.
88. Kemell M. Electrodeposition of CuInSe₂ and Doped ZnO Thin Film for Solar

- cells. – M.Sc. Thesis: University of Helsinki / Marrianna Kemell. - Helsinki, 2003. – P. 130 .
89. Lokhande B.J. Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films / B.J. Lokhande, M.D. Uplane// Appl. Surf. Sci.-2000.- V.167.- P. 243–246.
90. Preparation of transparent conducting ZnO: Al films on polymer substrates by R.F. magnetron sputtering / D.H. Zhang, T.L. Yang, J. Ma [et al.] // Appl. Surf. Sci. - 2000. - V.158, №1ю - P. 43-48.
91. Investigations on solution derived aluminum doped zinc oxide thin films / S.B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal [et al.] // Mater. Sci. Engin. – 2003. – V. 103. - P. 16-25.
92. Работкин С.В. Нанесение прозрачных покрытий на основе оксида цинка методом магнетронного распыления. Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.27.02 - Томск, Томский государственный университет системуправления и радиозлектроники, 2009.- С. 17.
93. Nanda Sh. Structural and optical properties of sol - gel prepared ZnO thin film / Sh.Nanda, P.S Gupta // Appl. Phys. Res. – 2010. – V.2, №1. – P. 19-23.
94. Ali F.A. Effect of annealing on structural and optical properties of ZnO thin films by sol-gel technique / F.A. Ali, C.Sanjeeviraja ,V.Swaminathan // Chalc. Lett. -2011. – V.8, №9. – P. 511-514.
95. Alhamed M. Structural and optical properties of ZnO:Al Film prepared by the sol- gel method / M.Alhamed,W.Abdullah // J Electron. device - 2010. – V.7, №1. – P.245-249.
96. Хрипко С.Л. Структурні, електричні та оптичні властивості тонких Плівки ZnO:Al / С.Л. Хрипко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2009. – Т.7, №3. – С. 833.
97. Large scale fluorine doped textured transparent conducting SnO₂ films deposited by atmospheric pressure chemical vapour deposition / H.L Ma, D.H. Zhang, Y.P. Chen [et al.] // Thin Solid Films.- 1997.- V.298. №2.- P. 151-155.
98. Zhuxi F. Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si

- substrates by metal-organic chemical vapor deposition / F. Zhuxi, L. Bixia, J. Zu // *Thin Solid Films*. – 2002. – V.3№ -2. – P. 302-306.
99. Kenji Y. Structural and magnetic characterization of Mn doped ZnO films grown by sol- gel method / Y. Kenji, O. Satoshio, Y. Minory // *J. Mater. Sci. Engin.* – 2008. – V.148. – P. 236-240.
100. Mondal A. Preparation of Al-doped(AZO) thin film by sol- gel / A. Mondal , K.P. Kanta, P. Mitra // *J Phys. Sci.* – 2008. – V.12., №1 – P. 221-229.
101. Yusta F.J. CVD preparation and characterization on thin dioxide films for electrochemical application / F.J. Yusta, M.L. Hitsman, S.H. Shamlan // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V.7, № 8. – P.1421-1427.
102. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties / S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee [et al.] // *Thin Solid Films*.-2003.- V.435, №3.- P. 78-82.
103. Preparation of Transparent Conducting ZnO: Al films on Polymer Substrates by R.F. Magnetron Sputtering / D.H. Zhang, T.L. Yang, J. Ma [et al.] // *Appl. Surf. Sci.*-2000.- V.158, №1. - P. 43-48.
104. Rao N.S. Effect of intrinsic SnO₂ on CdS/CdTe solar cell performance. – M.Sc Thesis: University of South Florida / N.S. Rao.- Talahassi, 2000. –P.101-106.
105. Berding M.A. Vacancy formation energies in II–VI semiconductor /M.A.Berding, A. Sher, A.B. Chen // *J.Vac. Sci. Technol.* –1987.–V.A.5, №5. – P.3009-3013.
106. Можливість термодинамічної стабілізації високодисперсного стану в твердому тілі / О.Д. Погребняк, М.В. Ільяшенко, В.С. Кшнякін [та ін.] // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка.*- 2002.- № 5(38)-6(39).- С. 106-110.
107. Соколова Т.В. Исследование параметров пористой структуры и фазового состава плазменных покрытий на основе высокотемпературных окислов / Т.В. Соколова, И.П. Козлова, Л.С. Дерко. - *Высокотемпературная защита металлов.* Л.: Наука, 1981.- С. 172-177.
108. Zhang R.F. Crystalline-to-amorphous transition in Ti_{1-x}Si_xN solid solution and

- the stability of fcc SiN studied by combined ab initio density functional theory and thermodynamic calculations / R.F. Zhang, S. Veprek // *Phys. Rev.* – 2007. – V. 76. – P. 174-185.
109. Шмаков А.М. Формирование газотермических покрытий на порошковых материалах / А.М. Шмаков // *ФХОМ.*- 1986.- Т.,№4.- С. 51-57.
110. Влияние легирования на структурные характеристики оксидной фазы в газотермических покрытиях / А.Е. Острица, П.В. Назаренко, И.Е. Полищук [и др.] // *Проблемы прочности.* – 1997. - Т9, №10. - С. 38-43.
111. С.С. Бартнев. Детонационные покрытия в машиностроении / С.С. Бартнев, Ю.П. Федько, А.И. Григорьев. - Л.: Машиностроение, 1982.- С.208- 215.
112. Ильяшенко М.В. Структура и свойства керамических покрытий, нанесенных высокоскоростной импульсной струей плазмы на металлические подложки: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07.- Сумы, Сумский государственный университет, 2003.- С.153-159.
113. Газотермическая обработка керамических оксидов / М.Н. Бодяко, Ф.Н. Вурзель, И.Л. Куприянов [и др.]; Под ред. О.В. Романа. – Минск: Наука и техника, 1988. – С. 215- 223.
114. *Physics of semiconductor devices* / Sze S.M. - John Wiley & Sons Inc, 2nd Edition, 1981. –P.66-71.
115. *Colinge J.P. Physics of semiconductor devices* / J.P. Colinge, C.A. Colinge. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002. - P.44-50.
116. Агемян В.Ф. Фотолюминесценция полупроводниковых кристаллов / В.Ф.Агемян // *Соросовский образовательный журнал.*– 2000. – Т. 6, №10. – С. 101-107.
117. *Photoelectric properties of cadmium–zinc telluride heterojunctions* / P.N.Gorlei, M.V. Demich, P.P. Horley [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2002. – V.403–404. – P. 267-270.
118. *Affify H.H. Realization and characterization of ZnO/n-Si solar cells by spray pyrolysis* / H.H. Affify, S.H. Hefnawi // *Egypt. J. Solids* – 2005– V.28, № 2.-P.

- 87-92.
119. Realization and characterization of ZnO/n-Si solar cells by spray pyrolysis / H.H.A.S. Fy, S.H. El-Hefnawi, A.Y. Eliwa [et al.] // J. Solid. - 2005. – V.28, №2. – P. 59-64.
 120. Bube R.H. Photovoltaic materials / R.H. Bube.-London: Imperial college press. – 1998. – P.13-16.
 121. Pyrosol process to deposit large area SnO₂:F thin films and its use as a transparent conducting substrate for CdTe solar cells / P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cell.- 2001. - V. 67, №1 .- P. 179-185.
 122. A new CdTe/ZnO columnar composite film for Eta-solar cells / C. Levy-Clement, A. Katty, S. Bastide [et al.] // Phys. E. – 2002.– V.14. - P. 229-232.
 123. Modeling thin- film PV devices / M. Burgelman, J. Verschaeagen, S. Degrave [et al.]. - Progress in Photovoltaic; Research and Application, John Wiley and Sons, 2004. – P.94-99.
 124. Bugelman M. Modeling polycrystalline semiconductors solar cells / M. Bugelman, P. Nollet, S. Degrave // Thin Solid Films.- 2000.- №3. – P. 89-94.
 125. Bugelman M. SCAPS user manual / M. Bugelman.- ELIS-University of Gent, 2007.- P.33-39.
 126. Degrave S. Modeling of polycrystalline thin-film solar cells: new features in SCAPS version 2.3 / S. Degrave, M. Burgelman, P. Nellet.-Osaka: WCPEP, 2003. - P.102-107.
 127. Nigmegeers A.A. User program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cells: SCAPS- ID / A. Nigmegeers, S. Gillis, M. Bugelman // 2nd WCPEC, 1998. P.23-28.
 128. Burgelman M. Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS / M. Burgelman, J. Marlein // Materials of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 September 2008. – P.103-107.
 129. Gloeckler M. Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline / M. Gloeckler, A.L. Fahrenbruch // Materials of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. – P.111-115.

130. Rockett A. Performance Limitations in Cu (In,Ga)Se-Based Hetero-junction Solar cells / A. Rockett. - IEEE, 2002. – P.23-27.
131. Interpretation of admittance, capacitance-voltage and current-voltage signatures in Cu(In,Ga) thin film solar cells / T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero [et al.] // J Appl. Phys. - 2010. – V4. №1 - P. 77-82.
132. Properties of ZnO /Cds /CIGS" Solar cell with improved performance / J.A.M. Abushama, S. Johanston, T.Moriarty [et al.] // Prog.Photov: Ress.Appl.- 2004.- V.12.- P. 39-45.
133. Dimmler B. CIS–based thin film photovoltaic modules: potential and prospects :prog .photov. / B. Dimmler, M. Powalla, H.W. Schoch // Ress .Appl .- 2002.- V.10.- P. 149 – 157.
134. Rockett A. Performance – Limitations In Cu(In,Ga)Se₂ – based heterojunction solar cell / A. Rockett // Thin solid films.- 2005.- V2.№8. - P.66-72.
135. Poosarla U. Effect of MOCVD SnO₂ Films on CdS/CdTe Solar Cells. – M.Sc. Thesis: University of South Florida / Udaybhaskar Poosarla.- Talahassi, 1998. – P.30-35.
136. Jolivet J. Metal oxide chemistry and synthesis from solution to solid state / J. Jolivet, M. Henry, J. Lirage. – New York:John Wiley & Sons. – 2000. – P. 231
137. Increasing the efficiency of local c-Si solar cell / J.M. Al-Samarai, H.W. Hilou, H.N. Al-Taai [et al.] //Al-Rafidain Engin. – 2004. – V.4. – P. 490 – 493.
138. Jagannathan S. Effect of CdCl₂ annealing of CdS films in CdS/CdTe solar cells. – M.Sc. Thesis: University of South Florida / Sujatha Jagannathan. -Talahassi, 2000. –P. 89 – 95.
139. Электрические свойства, фотопроводимость и фотолюминесценция крупнозернистого *p*-ZnTe / Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С.Кривобоков [и др.] // ФТП. – 2008. – Т.42, В.11. – С. 1291– 1296.
140. <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sb-MSD-multibandsolar-panels.html>.
141. Balasubramanian. Indium Oxide as a High Resistivity Buffer Layer for CdTe/CdS Thin Film Solar Cells. – M.Sc. Thesis: University of South Florida /

- U. Balasubramanian. - Talahassi, 2004. – P. 89 – 95.
142. Electrical and optical properties of TiN oxide films doped with F and (Sb+F) / E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta [et al.] // J Appl. Phys.- 1982. –V.53, №3. –P. 77–82.
143. Lemoine P. Doping effects on the response of thin film ZnO gas sensing to ethanol vapor / P. Lemoine, D. Mariotti, J. Mclaughlin // Thin Solid Films. – 2001. – V.401, №4– P.196 – 199.
144. Махний В.П. Диффузионные слои ZnTe:Sn с электронной проводимостью / В.П. Махний, В.И. Гривун // ФТП. – 2006. – Т.40, В.7. – С. 794 – 795.
145. Chemical and structural factors governing transparent conductivity in oxides / B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, D.R. Kammler [et al.] // J Electroceram. – 2004. – V.13. – P. 167 – 175.
146. Kang Y. The mechanism of the interaction between H and ZnO surface: the role of water vapour / Y. Kang, H. Kim, J. Lee // J. Electrochem. Soc. – 2000. – V.147, № 12, – P. 4625
147. Z. Xu. Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method / Z. Xu, H. Deng, J. Xie [et al.] // J. Appl. Surf. Scien., 253, – 2006. p. 476 – 479.
148. H. Ohta. UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO / H. Ohta // J. Thin Solid Films, 445, 2003.- p. 317-321.
149. Y. Chen. Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers / Y. Chen, H. Ko, S. Hong [et al.] // J. Appl. Phys. Lett., 78, - 2001- p. 1469 .
150. V.A. Karpina, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev et al. Zinc oxide – analogue of GaN with new perspective possibilities // J. Cryst. Res. Technol., 39, 2004. - p. 980-992.
151. W. Hirschwald et al., Zinc oxide // Current Topic in Material Science, 7, 1981– P.239.
152. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards,

- ICDD, Newtown Square, PA, Card.-2000.P 239.
153. D.C. Look Recent advances in ZnO materials and devices // *J. Mater. Scien. & Engin. B.*, 80, 2001- p. 383-387
 154. N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito. Control of preferred orientation for ZnOx films: control of selftexture // *J. Cryst. Growth*, 130, - 1993 - p. 269-275 .
 155. X. Jiang, C.L. Jia, B. Szyszka Manufacture of specific structure of aluminum-doped zinc oxide films by patterningthe substrate surface // *J. Appl. Phys. Lett.*, 80, - 2002 - p. 3090.
 156. V. Cracium, J. Elders, J. Gardeniers, I. W. Boyd. Characteristics of high quality ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition // *J. Appl. Phys. Lett.*, 65, - 1994 - p. 2963.
 157. H. Deng et al. Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition // *J. Thin Solid Films*, 458, - 2004 – P. 43 – 46.
 158. D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide. Development of conductive and transparent ZnO films by spray pyrolysis // *J. Materials Scienc.*, 27, - 1992 - p. 4705-4711 .
 159. Z.L. Pei, X.B. Zhang, G.P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang and L.S. Wen Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering // *J. Thin Solid Films* ,(1-2) 497 , - 2006 – P.20 – 23.
 160. J. Yoo, J. Lee, S. Kim, J. Park, S. Dhungel, B. Karunagaran, D. Mangalaraj, J. Yi High transmittance and low resistive ZnO:Al films for thin film solar cells // *J. Thin Solid Films*, 480–481, - 2005- P. 213 - 217.
 161. Y. Chen, T. Yao. ZnO as a novel photonic material for the UV region // *Mater. Sci. Eng. B*, 75, - 2000 – P.190.
 162. D.C. Look. Recent advances in ZnO materials and devices // *Mater. Sci. Eng. B*, 80, - 2001- P. 383.
 163. D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton, R.L. Jones, D.B. Eason, G. Cantwell. Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy

- // Appl. Phys. Lett., 81 (10), - 2002- P.1830.
164. X. Guo, H. Choi, H. Tabata, T. Kawai. Fabrication and Optoelectronic Properties of a Transparent ZnO Homostructural Light-Emitting Diode // Jap. J. Appl. Phys. L177- 2001- P. 40.
 165. S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO // Phys. Rev. B, - 2001- P. 93.
 166. K. Minegishi, Y. Koiwai and K. Kikuchi Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition // Japan. J. Appl. Phys. L1453 – 1997 – P. 36.
 167. M.B. Kotlyarevsky, I.V. Rogozin, A.V. Marakhovsky. Zinc Oxide — A Material for Micro- and Optoelectronic Applications // Functional Mater., 12 (4), - 2005 – P.616.
 168. H. Tampo, H. Shibata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, K. Iwata, K. Tamura, H. Takasu, S. Niki. The effects of thermal treatments on the electrical properties of phosphorus doped ZnO layers grown by MBE // J. Cryst. Growth, - 2005- P. 267 -278.
 169. T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO // Jpn. J. Appl. Phys. L166 – 1999 – P. 38.
 170. T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida. Physics and control of valence states in ZnO by codoping method // Physica B, - 2001- P. 302 - 303 .
 171. Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, Y. Taga. Electrical Characterization of p-Type N-Doped ZnO Films.
 172. K. Ogata, K. Koike, T. Tanite, T. Komuro, F. Yan, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano ZnO and ZnMgO growth on a-plane sapphire by molecular beam epitaxy // J. Cryst. Growth, 251, - 2003 – P. 623.
 173. A.I. Khudobenko, A.N. Zherikhin, R.T. Williams, J. Wilkinson, K.B. Ucer, G. Xiong and V.V. Voronov Pulsed Laser Deposition of ZnO thin films on Silicon and Sapphire // Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng., 5121, – 2003 – P. 317 .
 174. T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF magnetron sputtering // Japan. J. Appl. Phys.,

- Part 2 24, L781 -1985- P - 671.
175. A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan and C. G. Van de Walle First-principles study of native point defects in ZnO // *Phys. Rev. B*, 61, -2000-P. 15019.
 176. T. Minami, H. Nanto and S. Takata Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering // *Japan. J. Appl. Phys.*, Part 2, 23, L280 -1984- P.233.
 177. G.D. Yuan, Z.Z. Ye, L.P. Zhu, Q. Qian, B.H. Zhao, R.X. Fan. C.L. Perkins, and S.B. Zhang. Control of conduction type in Al- and N-codoped ZnO thin films // *Appl. Phys. Lett.* 86 – 2005 – P.523.
 178. A.D. Pogrebnjak. Structural and optical properties of ZnO prepared by CVD before and after annealing / A.D. Pogrebnjak, N.Y. Jamil, A.K.M. Muhammed // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol* – 2011 – V.33 – P. 235-241
 179. Electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by chemical vapor deposition (CVD) / Proceedings of 1st International conference “Nanomaterials: Applications & properties” (NAP-2011). –Ukraine, Crimea, Alushta, September 27-30, 2011. – P. 226-232.
 180. Study properties of thin film ZnO by (CVD) before and after annealing / A.D. Pogrebnjak, N.Y. Jamil, G. A.K.M. Mohammed [et al.] // *Materials of 7th International Conference “New electrical and electronic technologies and their industrial implementation”* (NEET-2011). – Poland, Zakopane, June 28 – July 1, 2011 – P.121.
 181. Effects of Al doping on optical properties of ZnO thin films deposited by (CVD) / A.D. Pogrebnjak, G. A.K.M. Mohammed // *Materials of Teachers, PhD students, Associates and students Conference faculty of electronics and information technologies.* - Sumy state University, 21-24 April, 2011. – P.26.
 182. Effects deposition time and substrate temperature on optical properties of ZnO thin film prepared by (CVD) / A.D. Pogrebnjak, G. A.K.M. Mohammed // *Materials of Teachers, PhD students, Associates and students Conference faculty of electronics and information technologies.* - Sumy State University, 21-24 April, 2011. – P.27.

183. Методи підвищення ефективності ФЭП / О.П. Кульментьева, Д.В.Личман, А.А.К. Мухаммед // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій, 19-23 квітня 2010 р. – С. 112-113.
184. Структура и свойства поверхности нанокристаллических покрытий / О.П. Кульментьева, А.А.К. Мухаммед, А.И. Кульментьев [и др.] // Материалы VII национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов, нано-био-инфо-когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2009). – Российская Федерация, Москва, 16-21 ноября 2009 г. – С. 255
185. Вивчення структури сонячних елементів / Є.А. Талалай, А.А.К. Мухаммед // Матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій, 21-24 квітня 2009 р. – С. 644.
186. Погребняк А.Д., А.А. Лозован, Кирик Г.В. и др., Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий, изд. УРСС 2011 (Москва), С.364.
187. Кульментьева О.П. Структурно-фазовое состояние и оптические свойства покрытий из ZnO / О.П. Кульментьева, А.А-К.М. Мухаммед // Ж.Нано. Электрон. Физики. – 2010 - Т4, №2 – С.82-89.
188. Pogrebnyak A.D. Structural, optical and electrical properties of ZnO:Al thin film / A.D. Pogrebnyak N.Y. Jamil, A.K.M. Muhammed // PSE – 2011 – V3, №9, – P.244-249.
189. Pogrebnyak A.D. Effects Of Al Doping On the structural and optical properties of ZnO thin film deposited by (CVD) / A.D. Pogrebnyak, N.Y. Jamil, A.K.M. Muhammed // Visnyk KhNU. – 2011.- V962, №15. – P.58-62.
190. Pogrebnyak A.D. Effect deposition time and substrate temperature on optical properties of ZnO thin film / A.D. Pogrebnyak, N.Y. Jameel, G.A-K.M. Mommed // PSE – 2011 – V.1, №9 - P. 4-7.
191. Jamil N.Y. Simulation study of *n*-ZnO/*p*-Si heterojunction solar cell / N.Y. Jamil,

- A.K.M. Muhammed // *Naukovyi Visnyk Budivnytva* – 2011 – V.65 - P 439 – 445.
192. Pogrebnyak A.D. Simulation study of effects, operating temperature and layer thickness on thin film CIGS solar cell performance / A.D. Pogrebnyak, A.K.M. Muhammed // *J Nano. Electron. Phys.* – 2011 - V4, №3ю - P. 51-58.
193. Pogrebnyak A.D. Simulation of the front and rear side illumination of the CdS/CIGS thin film solar cell / A.D. Pogrebnyak, L.S.Rasheed, A.K.Muhammed [et al.] // *Phys.Res. Surf.* – 2011. - V.9 , № 4. – P. 390-394.
194. В.М. Береснев. Физико-химические и механические свойства наноструктурных нитридных покрытий / В.М. Береснев, О.В. Соболев, Д.А. Колесников [и др.] // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2012. – Т.34, №2. – сс.139-160.
195. Properties of AlN films deposited to silicon substrates / A.D. Pogrebnyak, A.K.M. Muhammed // *International Journal of Structronics & Mechatronics.* - 2012. – V1, №2. – P.1-3.
196. Структурные исследования пленок оксида цинка и нитрида алюминия , ролученных методами CVD и магнетронного распыления / А.Д. Погребняк, А.К.М. Мухаммед, М.Н. Иващенко [и др.] // *ФИП.* - 2012. –Т.10, №2, - С.177-182.
197. Propertiese of AlN films deposited to silicon substrates using magnetron method / A.D. Pogrebnyak, A.K.M. Muhammed // *Ion implantation and other applications of ions and electrons” (ION-2012).* – Poland, Kazimierz Donly, June 25 – 28, 2012 – P.91