

УДК 538.975:539.23

КП

№ держреєстрації №0116U002619

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
(СумДУ)

40007, м. Суми, вул. Римського–Корсакова, 2
тел.: (0542) 39–23–72, факс: (0542) 33–40–58

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
д-р. фіз.–мат. наук., професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ

про науково–дослідну роботу

**«СИНТЕЗ, ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ КАДМІЮ ТА ЦИНКУ ЛЕГОВАНИХ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ ТА ІЗОВАЛЕНТНИМИ ДОМІШКАМИ»**

(проміжний)

Начальник НДЧ

канд. фіз.–мат. наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР

д-р. фіз.–мат. наук., професор

А.С. Опанасюк

2017.12.26

Рукопис закінчено 26 грудня 2017 р.

Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол
№ 4 від 28.12.2017.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР: головний науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	(2017.12.26)	А.С. Опанасюк (вступ, висновки, розділ 1)
Старший науковий співробітник, доктор фіз.–мат. наук, професор	 (2017.12.26)	Ю.П. Гнатенко (підрозділи 3.2.1, 3.2.2)
Науковий співробітник	 (2017.12.26)	П.М. Буківський (підрозділ 3.2.1, 3.2.2)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.–мат. наук	(2017.12.26)	Д.І. Курбатов (підрозділи 3.1, 3.4, 3.5)
Мол. наук. співроб.	(2017.12.30)	О.В. Д'яченко (підрозділ 3.7, оформлення)
Аспірант	(2017.12.26)	Ю.С. Єрмоєнко (розділ 2, оформлення)
Студент	(2017.12.26)	А.О. Салогуб (підрозділи 3.6, оформлення)
Студент	(2017.12.26)	П.С. Данильченко (оформлення)

|

|

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 113 с., 11 табл., 45 рис., 165 джерел.

ВАКУУМНА СУБЛІМАЦІЯ, ДЕФЕКТИ, ІЗОВАЛЕНТНІ ДОМІШКИ, ЛЕГУВАННЯ, ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ, МЕХАНІЗМИ РОСТУ, ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПЛІВКИ, РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ ЕЛЕМЕНТИ, СПОЛУКИ A_2B_6 , СПРЕЙ–ПРОЛІЗ, СТРУКТУРА, СУБСТРУКТУРА,

Об'єкт досліджень: Процеси фазо- та структуроутворення нано- і мікроструктурованих плівок сполук A_2B_6 , що містять рідкісноземельні елементи (РЗЕ), такі як (Sc, Eu, Nd, Yb,...) та ізовалентні домішкові атоми (Zn, Mn, Mg), в тому числі із незаповненою 3d та 3f електронними оболонками. Дослідження впливу таких процесів на їх оптичні, фотолюмінесцентні та електрофізичні властивості та природу точкових і протяжних дефектів.

Мета роботи: Відпрацювання технологічних прийомів керування оптичними, фотолюмінесцентними та електрофізичними характеристиками сполук A_2B_6 з метою отримання зразків з програмованими фізичними властивостями. Оптимізація фізичних властивостей плівок напівпровідникових сполук та гетероструктур на їх основі шляхом легування бінарних сполук домішками РЗЕ елементів, ізовалентними домішками, домішками елементів перехідних металів.

Предмет досліджень: Структурні, оптичні, фотолюмінесцентні та електрофізичні властивості нелегованих та легованих РЗЕ і ізовалентними домішками плівки сполук A_2B_6 (ZnO, MgO, ZnS, ZnSe, CdS,...), отримані методами квазізамкненого об'єму та спреї-піролізу при різних технологічних умовах. Встановлення впливу природи точкових та протяжних дефектів матеріалів на структурно-чутливі характеристики плівок.

ЗМІСТ

Перелік умовних скорочень	6
Вступ.....	7
1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ	9
1.1 Основні фізичні властивості халькогенідних сполук	9
1.2 Методи отримання конденсатів ZnO	14
1.3 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO	16
1.4 Оптичні характеристики плівок ZnO, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу	17
1.5 Методи отримання та основні властивості плівок CdS, легованих рідкісноземельними металами	19
2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	22
2.1 Обладнання та методика одержання плівок сполук A_2B_6 у вакуумі.....	22
2.2 Одержання плівок оксидів методом спреї-піролізу	24
2.3 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту	25
2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень	26
2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів	27
2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок	29
2.7 Методика дослідження плівок ZTO	31
2.8 Методики дослідження Раманівських спектрів	33
2.9 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції	33
3 СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ.....	34
3.1 Вплив температури підкладки на оптичні характеристики нелегованих та легованих плівок ZnSe	34
3.2 Вплив температури підкладки на структурні та оптичні характеристики плівок CdS легованих диспрозієм	41

3.2.1 Морфологія поверхні, фазовий склад та структура плівок CdS:Dy.....	41
3.2.2 Фотолюмінесценція плівок CdS: Dy	44
3.3 Оптичні характеристики плівок ZnO нанесених методом спреї-піролізу.....	49
3.4 Спектри раманівського та ІЧ Фур'є розсіювання плівок ZnO	51
3.5 Структурні, оптичні та сенсорні властивості плівок ZnO отриманих методом хімічного осадження	54
3.6 Структурні та оптичні властивості плівок ZnO, легованих оловом	58
3.6.1 Структурні дослідження плівок ZnO:Sn	58
3.6.2 Оптичні властивості плівок ZnO:Sn	62
3.7 Оптимізація функціональних шарів фотоелектричних перетворювачів на основі гетеропереходів n-ZnMgO/p-CuO та n-ZnMgO/p-Cu ₂ O	71
3.7.1 Особливості ФЕП на основі гетеропереходів n-ZnMgO/p-CuO та n-ZnMgO / p-Cu ₂ O	72
3.7.2 Втрати світла на відбиття в шарах SE	73
3.7.3 Розрахунок втрат на поглинання світла в шарах SE	79
3.7.4 Визначення ширина області просторового заряду та квантового виходу SE	82
3.7.5 Визначення густини струму короткого замикання SE ($j_{кз}$)	89
3.7.6 Вплив рекомбінаційних та оптичних втрат на ефективність SE.....	90
ВИСНОВКИ.....	93
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	96

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

КЗО – квазізамкнений об'єм

ЗЗ – заборонена зона

ТД - точкові дефекти

РЗЕ - рідкісноземельні елементи

СЕ – сонячний елемент

ДП – дефекти пакування

ОКР – області когерентного розсіювання

ZB – сфалерит

W – вюрцит

ФЛ - фотолюмінесценція

ВСТУП

Монокристали, плівки, а останнім часом наноструктури сполук A_2B_6 , знаходять широке використання при створенні приладів мікро-, оптоелектроніки та геліоенергетики. Для ефективної роботи таких приладів необхідно отримувати шари з керованими оптичними та електричними властивостями, які в значній мірі визначаються ансамблем точкових дефектів (ТД). Ефективним методом керування ансамблем ТД є введення домішок рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та ізовалентних домішок. Так введення ізовалентної домішки кисню, що локально спотворює кристалічну ґратку сполук A_2B_6 дозволяє фактично отримати новий клас матеріалів з мультиплікативними забороненими або дозволеними зонами. Особливий інтерес викликають також тверді розчини сполук A_2B_6 з домішкою марганцю, оскільки відповідні матеріали відносяться до напівмагнітних напівпровідників та можуть бути використані при розробці пристроїв спінтроники. Напівпровідникові сполуки A_2B_6 , леговані РЗЕ елементами мають високу люмінесцентну ефективність. На додаток до цього, легування елементами з незаповненими f -оболонками веде до перетворення бінарних сполук у напівмагнітні напівпровідники за аналогією до напівпровідників, легованих перехідними d -металами. Для цього класу матеріалів характерні такі спінові явища, як розщеплення зонних станів, гігантське обертання Фарадея та ін., що робить їх перспективними для використання у спінтроніці. Однак, властивості сполук A_2B_6 , легованих РЗЕ елементами у наш час вивчені недостатньо, як і вплив цих домішок на оптичні, люмінесцентні та електричні властивості матеріалів. При цьому, дослідження, в основному, проводилися на масивних монокристалах хоча для приладового використання більш придатні плівкові матеріали.

Актуальність теми.

Актуальність теми визначається тим, що напівпровідникові плівки сполук A_2B_6 є перспективними матеріалами для створення на їх основі

ефективних пристроїв сучасної мікро-, оптоелектроніки, геліоенергетики та спінтроніки, таких як сонячні елементи (СЕ), детектори радіаційного випромінювання, газові детектори, світлодіоди та інше. Однак, сучасний стан їх досліджень не дозволяє в повній мірі реалізувати потенційні можливості таких матеріалів. Основна проблема полягає у відсутності методів цілеспрямованого контролю ансамблю дефектів в плівках з метою значного покращення їх структурних властивостей. Відомо, що від них суттєво залежать електронні та оптичні властивості матеріалів, які визначають ефективність їх використання. Крім того відсутні фізико–технологічні основи отримання халькогенідних матеріалів за допомогою дешевих методів, як вакуумних так і безвакуумних.

Мета роботи. Метою проекту є оптимізація фізичних властивостей нано- та мікроструктурованих плівок напівпровідникових сполук A_2B_6 та гетероструктур на їх основі шляхом легування бінарних сполук домішками РЗЕ елементів, ізовалентними домішками, домішками елементів перехідних металів. Реалізація даної мети передбачає проведення комплексних досліджень структурних, оптичних, електрофізичних та фотоелектричних властивостей тонких плівок, отриманих з використанням різних технологій (мікроструктуровані плівки - вакуумним методом, наноструктуровані – методом спреї-піролізу). Це дозволить отримати згадані вище матеріали із заданими фізичними характеристиками шляхом керування вмістом власних та домішкових дефектів, в результаті очікується суттєве покращення їх оптичних і електронних властивостей. Таким чином, будуть розроблені нові перспективні плівкові матеріали та структури на базі легованих плівок A_2B_6 для подальшого використання їх в приладах оптоелектроніки, спінтроніки та геліоенергетики.

1 СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ

1.1 Основні фізичні властивості халькогенідних сполук

Халькогеніди цинку та кадмію є прямозонними матеріалами ширина ЗЗ яких лежить в інтервалі 1,46 eV (CdTe) – 3,68 eV (ZnS). Для цих сполук характерним є змішаний іонно–ковалентний тип хімічного зв'язку з переважанням ковалентної складової [1–5]. Можливість керування електричними властивостями халькогенідів визначається їх областю гомогенності яка є несиметричною та, як правило, лежить в області надлишку халькогену (ZnTe) чи металу (ZnS, ZnSe, ZnO, MgO, CdS, CdSe). В результаті в нелегованому вигляді лише телурид кадмію може бути отриманий як *n* так і *p*-типу, ZnTe завжди має *p*-тип провідності в той час як інші матеріали *n* – тип [1–5].

Всі халькогеніди цинку і кадмію мають досить високу температуру плавлення ($T_m = 1365$ К – CdTe, $T_m=2196$ К – ZnS) та при підвищених температурах сублимують з дисоціацією ($AB \rightarrow A + 1/2 B_2$) [1–8]. При цьому тиск компонентів (P_A, P_B) сполук може відрізнятися на порядки (рис.1.1) [8]. Це ускладнює отримання плівок стехіометричного складу з газової фази. Як видно з рисунку найпростіше отримати стехіометричні шари CdSe найскладніше ZnS та CdTe, що є наслідком більш інтенсивного реєвипаровування з підкладки легколетючого компонента. Деякі інші фізичні характеристики халькогенідів кадмію та цинку наведені у таблиці 1.1.

В умовах термодинамічної рівноваги халькогеніди цинку і кадмію кристалізуються у двох модифікаціях: кубічній зі структурою сфалериту (ZB) та гексагональній зі структурою вюрциту (W) [1, 6–9]. Перша характеризується просторовою групою симетрії T_d^2 (F43m), друга C_{6v}^4 (P63mc). Як у ґратці ZB так і W кожний іон елемента другої групи періодичної системи оточений іонами елемента шостої групи і

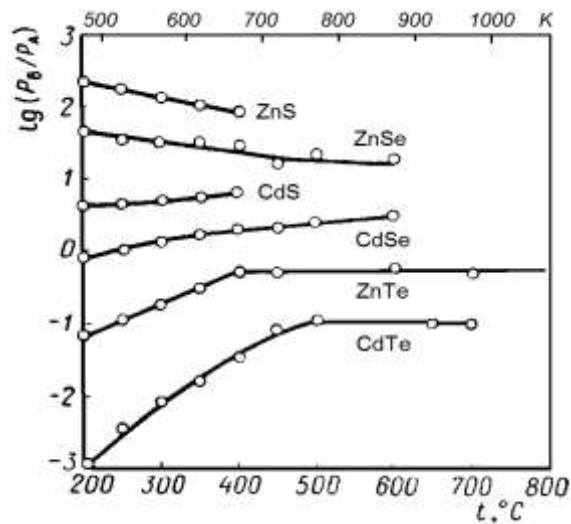


Рисунок 1.1 – Відношення рівноважних тисків компонентів халькогенідів цинку і кадмію при різних температурах випаровування [8]

Таблиця 1.1 – Деякі характеристики халькогенідів кадмію та цинку [1–5, 7, 8]

Сполука	T_m, K	ZB	W		Стаб. фаза	$\rho \cdot 10^3, \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$E_g, \text{eV} (300 \text{ K})$	Тип пров.
		$a, \text{нм}$	$a, c, \text{нм}$	c/a					
ZnS	2196	0,54060	0,3820 0,6260	1,639	ZB	4,090	6,71	3,68	n
ZnO	2250	–	0,3256 0,5212	1,601	W	5,606	4,31 ($\perp c$) 2,49 ($\parallel c$)	3,37	n
ZnSe	1793	0,56688	0,4003 0,6540	1,634	ZB	5,264	7,80	2,67	n
ZnTe	1568	0,61026	0,4310 0,7090	1,645	ZB	5,633	8,33	2,26	p
CdS	1748	0,58200	0,4137 0,6714	1,624	W	4,825	4,31 $\alpha_{0\perp c}$ 2,65 $\alpha_{0\parallel c}$	2,53	n
CdSe	1531	0,60770	0,4304 0,7018	1,631	W	5,662	4,65 $\alpha_{0\perp c}$ 3,25 $\alpha_{0\parallel c}$	1,70	n
CdTe	1365	0,64820	0,4570 0,7470	1,635	ZB	5,850	4,67	1,46	p, n

навпаки. Також ці структури можуть бути представлені як щільні упаковки атомів халькогену в яких іони металу займають половину тетрагональних пустот.

Структура сфалериту відповідає найщільнішому кубічному (3С) пакуванню ...AaVbCcAaVbCc... кристалографічних площин, в той час як вюрцит характеризується найщільнішим гексагональним (2Н) пакуванням

...AaVbAaVbAaVb...[10]. Як можна побачити дві кристалографічні модифікації відрізняються тільки порядком чередування щільно упакованих площин.

Помилки у порядку чередування щільно упакованих площин можуть приводити до утворення у матеріалі дефектів пакування (ДП). Їх можна розглядати як порушення тришарової кубічної послідовності в межах декількох площин щільного пакування і заміну її у області ДП на двошарову гексагональну (рис 2 а). ДП типу б, в називають деформаційними, типу а – двійниковими або двійниками [10, 11]. Якщо зміни у накладанні щільноупакованих площин носять періодичний характер, виникають політипи, які відрізняються періодом повторюваності вздовж осі $[001]_W$ або $[111]_{ZB}$. Оскільки енергія утворення ДП у сполуках A_2B_6 достатньо мала (рис. 1.2 б) [11], ці дефекти і політипи майже завжди присутні як у масивних монокристалах так і у плівках. Для ZnS енергія утворення ДП якого є найменшою серед сполук A_2B_6 відомо більше ніж 150 політипів [11].

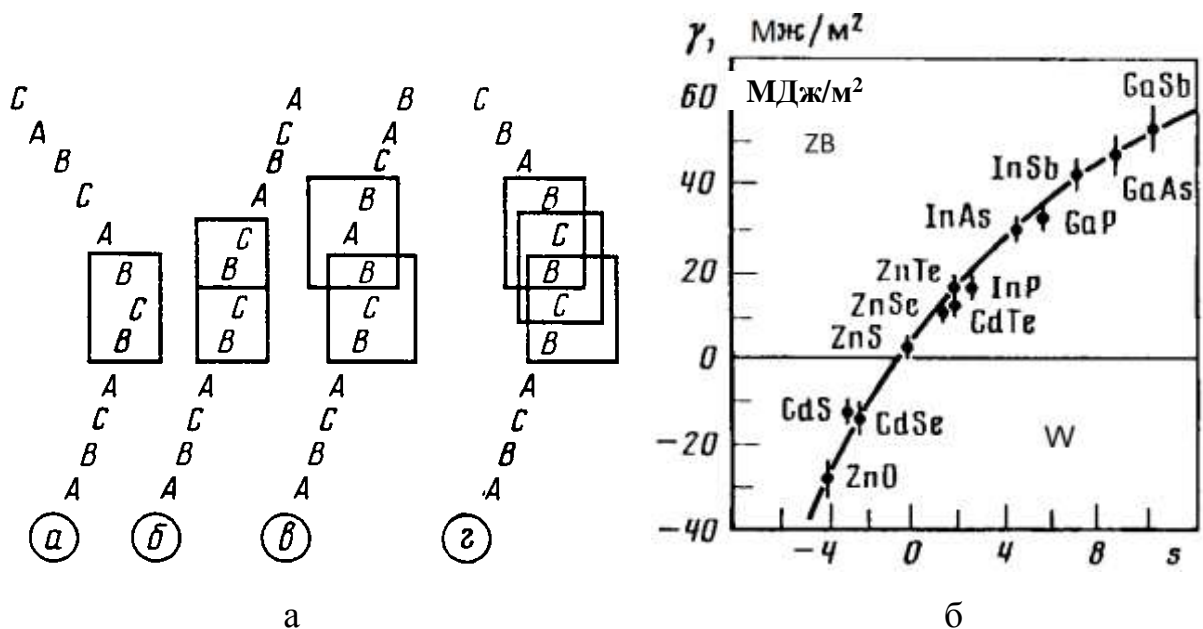


Рисунок 1.2 – Різні типи ДП у сфалериті та енергії утворення ДП в деяких напівпровідниках в залежності від ефективного заряду s [11]

Добре відомо, що часто конденсати халькогенідів цинку і кадмію отримані різними методами є поліморфними та містять як кубічну так і гексагональну фазу [1, 2]. Одночасне існування цих фаз обумовлене близькими значеннями їх енергій утворення та низьким значенням енергії міжфазної поверхні ZB – W (таблиця 1.2). Інша фаза при цьому, як правило, утворюється не у вигляді окремих зерен, а знову за рахунок порушення порядку чередування щільно упакованих площин основної фази.

Таблиця 1.2 – Енергія утворення сфалеритної та вюрцитної фаз у халькогенідах [8]

Сполука	u_{0ZB} , еВ/моль	u_{0W} , еВ/моль	Δu , еВ/моль
ZnS	35,787	35,787	0
ZnSe	34,443	34,387	+0,056
ZnTe	32,271	32,206	+0,065
CdS	33,455	33,494	-0,039
CdSe	32,375	32,328	+0,047
CdTe	30,529	–	–

Таким чином, отримуємо вкраплення високо орієнтованої гексагональної (кубічної) фази у кубічну (гексагональну) матрицю [12].

Параметри ґраток сфалерита і вюрцита однієї і тієї ж халькогенідної сполуки зв'язані між собою співвідношеннями $a_w = \sqrt{2}/2 a_{zB}$, $c_w = 2\sqrt{3}c_{zB}$ [1, 2, 10]. При цьому стійкість тієї чи іншої фази визначається умовами отримання монокристалів чи плівок, присутністю домішок та відхиленням складу матеріалу від стехіометричного у сторону надлишку металу чи халькогену. Так надлишок металу у ґратці стабілізує гексагональну фазу, тоді як надлишок халькогену – кубічну [12]. При легуванні матеріалів введення донорних домішок (Al, In, Ga) стабілізує вюрцитну фазу, акцепторів (Cu, Ag, Au) – сфалеритну. Фазовий перехід ініційований домішками або надлишком того чи іншого компонента сполуки обумовлений утворенням локальних спотворень кристалічної ґратки матеріалу, викликаних заміщенням атомів одного сорту іншими [11].

Для сполук з тетраедричною координацією атомів емпірично встановлена закономірність стійкості фаз при нормальних умовах. Для кристалів з відношенням параметрів ґратки $c/a = 1,625$ стійкою є гексагональна модифікація. В інтервалі $1,625 < c/a < 1,633$ перехід від сфалеритної до вюрцитної фаз відбувається відносно легко і може задаватися, наприклад, зміною фізико–технологічних умов отримання, відхиленням від стехіометричного складу та присутністю домішок. Для кристалів з $c/a > 1,633$ стійкою є кубічна фаза [1, 2]. У таблиці 1.1 наведені параметри ґраток, а також відношення c/a для гексагональної фази різних сполук, яке дозволяє передбачити їх тип структури. Як видно з таблиці, при отриманні у термодинамічно рівноважних умовах шари ZnSe, ZnTe повинні мати кубічну структуру, CdS – гексагональну, а CdSe та ZnS – змішану. При отриманні в умовах далеких від рівноважних ймовірність утворення метастабільних фаз збільшується. Особливо це характерно для плівкових зразків [8, 13, 14].

Електрофізичні та оптичні властивості матеріалів визначаються параметрами та конфігурацією їх енергетичних зон (рис. 1.3) [1, 8, 15].

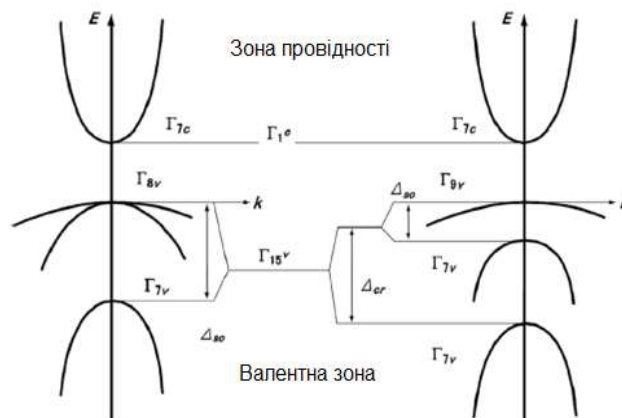


Рисунок 1.3 – Зонна структура сфалерита та вюрцита поблизу Γ -точки

[1, 16]

Халькогенідні сполуки є прямозонними напівпровідниками у яких абсолютні екстремуми зони провідності та валентної співпадають у \vec{k} – просторі (\vec{k} – хвильовий вектор електрону) і знаходяться у точці Γ – центрі

зони Брилюена. Валентна зона складається з трьох підзон. Верхні валентні зони кубічної фази вироджені при $\vec{k}=0$, і є параболічними. Цим зонам відповідають важкі та легкі дірки з ефективними масами m_{lp} та m_{hp} . Нижня валентна зона Γ_7 відщеплена від верхніх зон енергетичним зазором Δ_{30} внаслідок спин–орбітальної взаємодії [1, 16].

1.2 Методи отримання конденсатів ZnO

Для отримання тонких плівок ZnO використовують широкий спектр методів, який включає фізичні (магнетронне розпилення [17], термічне випаровування [18], молекулярно-променевою епітаксію [19], хімічні (хімічне осадження з розчину [20], спрей-піроліз [21]) та інші техніки. Як правило, фізичні методи дозволяють отримувати більш досконалі плівки з кращою кристалічною якістю, забезпечують точний контроль товщини та малу дефектність матеріалу у порівнянні з хімічними, але вони потребують використання складного обладнання, наявності високого вакууму, тобто є енергозатратними. Більш дешевими та енергоощадними методами для отримання плівок ZnO є хімічні методи, серед яких особливу увагу привертає метод спрей-піролізу. Це проста та безвакуумна техніка, яка використовується для отримання суцільних, пористих та наноструктурованих плівок, багат шарових структур та порошкової продукції [22]. Найбільш поширеними типами підкладок для конденсації досліджених сполук є неорієнтовані скляні [23, 24], кремнієві [25], скло з покриттям FTO, ITO [24, 26]. Плівки оксиду цинку звичайно мають полікристалічну [27] або монокристалічну [28] структуру на неорієнтованих підкладках.

Враховуючи зростаючий інтерес до нанорозмірних матеріалів з властивостями, які значно відрізняються від масивних зразків, що пояснюється проявом квантово-розмірних ефектів, ряд наукових груп отримували нанокристалічні плівки ZnO [29–31]. Важливо відмітити, що у

більшості робіт [23, 29] присвячених дослідженню нанорозмірних структур, для нанесення плівок використовувались саме хімічні методи.

Відомо, що введення сторонніх атомів до кристалічної ґратки матеріалу є одним із способів контролю їх електричних властивостей. Так, для збільшення концентрації основних носіїв заряду, та, як наслідок, зменшення питомого опору плівки ZnO легують атомами Al [32, 33], F [33], тощо. Слід відзначити, що легування атомами N дозволяє змінити тип провідності матеріалу [34], що є перспективним для створення приладів електроніки на основі гомопереходів.

При використанні для отримання методу спреї-піролізу властивості конденсатів ZnO залежать від вибору прекурсорів та фізико-хімічних умов нанесення плівок. В таблиці 1.3 наведено результати узагальнення умов отримання та прекурсорів, що звичайно застосовуються для нанесення плівок різними авторами.

Таблиця 1.3 - Прекурсори та фізико-хімічні умови нанесення плівок ZnO методом спреї-піролізу

№ п/п	Початковий прекурсор	Розчинник	Концентрація, М	Тип підкладки	Температура підкладки, T_s , К	Посилання
Отримання плівок ZnO						
1	Хлорид цинку (ZnCl ₂)	H ₂ O	0,10	кремній, скло	623-823	[35]
		H ₂ O	0,10	скло	773	[36]
		H ₂ O	0,10-0,30	скло	523-723	[37]
2	Дигідрат ацетат цинку (Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O)	H ₂ O	0,004	скло	573	[38]
3	Ацетат цинку Zn(CH ₃ COO) ₂	H ₂ O + CH ₃ OH (метанол)	0,20	скло	693	[39]
		H ₂ O	0,50	скло	453-723	[40]
		H ₂ O	0,10	скло	623	[41]
4	Гексагідрат нітрат цинку (Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O)	H ₂ O	0,30	скло	453-723	[42]

1.3 Структурні, субструктурні властивості та стехіометрія плівок ZnO

Термодинамічно стабільною фазою, в якій кристалізується ZnO є вюртцит з елементарною коміркою гексагональної сингонії. Параметри кристалічної гексагональної ґратки плівок ZnO приймають значення $a_{ZnO} = (0,324-0,325)$ нм, $c_{ZnO} = (0,521-0,530)$ нм та $c/a_{ZnO} = (1,608-1,631)$, а об'єм елементарної комірки складає $V_{ком.} = (0,0462-0,0469)$ нм³ [43]. Також відомо, що оксид цинку може кристалізуватися в структурах типу кам'яної солі. Структура кам'яної солі є метастабільною фазою, що формується при високому тиску ~ 10 ГПа, а сфалерит – у стабільній формі звичайно обумовлюється епітаксіальним ростом плівок на орієнтованих підкладках з кубічною структурою [44].

Дослідження текстури плівок ZnO є важливою матеріалознавчою задачею, вирішення якої дозволяє визначити переважальні напрями росту кристалітів в матеріалі та оцінити якість плівок. Авторами робіт [45–47] за допомогою методу побудови полюсних фігур було встановлено, що переважаюча орієнтація росту кристалітів в плівках ZnO лежить у напрямках [101], [100] або [002] і залежить від умов нанесення шарів. Так, в роботі [45] при температурі підкладки $T_s > 590$ К у плівках ZnO спостерігалась зміна переважальної текстури росту з напрямку [101] на [002], тобто кристаліти змінювали орієнтацію росту на напрям паралельний осі Z, який був перпендикулярний підкладці.

Відомо, що кристалічна площина (002) у ZnO має найменшу поверхневу енергію, тому кристаліти в таких умовах змінюють орієнтацію росту на напрям [002], що мінімізує поверхневу енергію зразків [47].

Структурні та субструктурні властивості плівок ZnO здійснюють значний вплив на функціональні характеристики таких шарів при приладовому використанні, у зв'язку з чим їх вивчення є важливою науковою задачею. Так, наприклад, ширина ЗЗ плівок оксиду цинку може бути збільшена шляхом

отримання нанокристалічних шарів внаслідок прояву квантово-розмірних ефектів [48].

Зміна температури підкладки ($T_s = 480-773$ К) при нанесенні плівок ZnO, як встановлено, веде до зміни середнього розміру ОКР в діапазоні $L = (13-32)$ нм, рівня мікродеформацій ($\varepsilon = (1,30-4,02) \cdot 10^{-3}$), мікронапружень ($\sigma = (1,36-1,77)$ ГПа) та густини дислокацій ($\rho = (9,54-47,56) \cdot 10^{14}$ лін/м²) [45].

Дослідження елементного складу та стехіометрії плівок ZnO, отриманих методом спреї-піролізу, показують, що в матеріалі звичайно спостерігається надлишок атомів кисню. Це пояснюється частковою дифузією атомів цинку в підкладку [45] та процесами хемосорбції атомів кисню на межах зерен, що особливо проявляється при використанні повітря як газу носія при нанесенні плівок. Так, авторами [38] були отримані наступні значення елементного складу для досліджених плівок $C_{Zn} = 47,25$ ат. %, $C_O = 52,75$ ат. %. Як було показано в роботі [49], збільшення T_s від 623 К до 723 К приводить до покращення стехіометрії шарів, $C_{Zn} = (40,45-43,21)$ ат. %, $C_O = (43,33-49,33)$ ат. %, але подальше збільшення T_s суттєво її погіршує $C_{Zn} = (27,81)$ ат. %, $C_O = (46,02)$ ат. %.

1.4 Оптичні характеристики плівок ZnO, отриманих методом пульсуючого спреї-піролізу

Вивчення та контроль оптичних характеристик плівок ZnO є важливою задачею для їх застосування у ФЕП. Відомо, що оптичні характеристики цих плівок залежать від морфологічних, структурних особливостей, елементного складу та фізико- і хіміко-технологічних умов нанесення матеріалу. Так, в роботах [50, 51] отримувалися тонкі шари ZnO при $T_s = (473-593)$ К, які мали високі значення коефіцієнту пропускання $T = (80-90)$ % при довжині хвилі світла $\lambda > 400$ нм. Авторами [50] спостерігалось різке зменшення T при $\lambda = 370$ нм ($T_s = 473$ К) та $\lambda = 380$ нм ($T_s = 573$ К), що пояснювалось авторами зміною стехіометрії матеріалу. Збільшення T_s призводило до зменшення $E_g = (3,33-3,31)$ еВ, що було пов'язане зі зменшенням розмірів кристалітів,

дефіцитом атомів кисню та надлишком атомів цинку [50], зниженням рівня стискаючих мікронапружень у матеріалі плівок [51]. Відомо, що присутність стискаючих мікронапружень приводить до розширення 33 сполуки внаслідок збільшення сили відштовхування між орбіталями $O\ 2p$ та $Zn\ 4s$. Авторами [52] було встановлено, що коефіцієнт поглинання плівок оксиду цинку суттєво збільшується при $T_s < 473\text{ K}$. Це пояснюється неповною декомпозицією початкового прекурсору на поверхні підкладки, та, як наслідок, присутністю в конденсатах залишкових молекулярних сполук ацетатної групи, низькою кристалічною якістю та високою густиною дефектів, що призводить до додаткового поглинання світла.

ІЧ Фур'є спектроскопія є потужним методом дослідження присутності хімічних сполук у плівкових матеріалах, особливо при їх отриманні методом спреї-піролізу, оскільки в процесі нанесення плівок використовуються початкові прекуртори, що складаються з хімічних груп (хлоридів, ацетатів, тощо) та органічних розчинників (вода, етанол, метанол, тощо). Це призводить до формування різних вторинних хімічних сполук. Для покращення властивостей плівок, неконтрольовані сполуки, що утворюються при піролітичній реакції, повинні бути видалені. Це досягається, як правило, за рахунок встановлення підвищеної температури підкладки T_s або шляхом післяростових відпалів зразків. ІЧ спектроскопія є особливо зручною при дослідженні плівок оксиду цинку [53], отриманих при використанні ацетату цинку як початкового прекурсору, внаслідок того, що: ZnO має оптичні моди у ІЧ області спектра, які поглинають світло при хвильовому числі $(400-450)\text{ cm}^{-1}$; молекулярні сполуки ацетатної групи поглинають світло у середній області спектра ІЧ випромінювання (вібрації $C-O$ відбуваються при хвильовому числі 1420 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} , вібрації $C-H$, $O-H$ при 3000 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} , вібрації $C=O$ при 1750 cm^{-1} відповідно). Показано[53], що залишки хімічних сполук ацетатної групи звичайно починають зникати при $T_s > 473\text{ K}$. У роботі [54] встановлено, що збільшення часу відпалу плівок від 30 хв до 60 хв при температурі $T_a = 453\text{ K}$ призводить до зменшення інтенсивності піку

Zn-O, (при хвильовому числі 415 cm^{-1}), що пов'язано зі збільшенням кількості вакансій кисню.

Раманівська спектроскопія є додатковим до рентгеноструктурного аналізу методом дослідження фазового складу та якості плівкових матеріалів ZnO. Кристалічна ґратка гексагональної сингонії типу вюртцит оксиду цинку демонструє три акустичні моди (1 LA, 2 TA) та дев'ять оптичних фононних мод (3 LO, 6 TO) [55]. В Γ -точці зони Брілюена оптичні моди описуються рівнянням $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Моди B_1 є «тихими», тобто такими, що не виявляються за допомогою ІЧ або раманівської спектроскопії. При цьому моди E_2 є раман-активними. Гексагональна структура елементарної ґратки в плівках ZnO підтверджується присутністю мод $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, E_2^{high} та $A_1(LO)$ при раманівському зміщенні 378 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , $(437-438) \text{ cm}^{-1}$, 575 cm^{-1} відповідно. Збільшення T_s приводить до збільшення інтенсивності та зменшенню напівширини піків присутніх на раманівських спектрах [55, 56], що є ознакою покращення кристалічної якості плівок. Важливим для дослідження залишкових мікронапружень на раманівських спектрах є положення піку E_2 . Так, його зміщення у сторону менших частот по відношенню до значень характерних для масивного матеріалу (437 cm^{-1}) свідчить про присутність у плівках розтягувальних мікронапружень, а зміщення до більших частот – стискувальних мікронапружень [56].

1.5 Методи отримання та основні властивості плівок CdS, легованих рідкісноземельними металами

В наш час одним із напрямів розвитку геліоенергетики є пошук шляхів покращення властивостей традиційних напівпровідникових матеріалів для підвищення ККД сонячних перетворювачів. Одним з таких є легування плівок халькогенідів рідкісноземельними металами. Введення легуючих домішок дозволяє змінювати основні структурні, оптичні та електрофізичні

властивості та оптимізувати їх для підвищення ефективності роботи приладових структур.

Сульфід кадмію (CdS) є одним з найбільш вивчених напівпровідникових матеріалів з шириною забороненої зони 2,42 eV при кімнатній температурі [57]. Він знаходить широке застосування в галузях мікроелектроніки, оптоелектроніки та геліоенергетики [58]. Зокрема, CdS використовується в якості віконного шару в найбільш розповсюдженому з тонкоплівкових СЕ на основі ГП n-CdS/p-CdTe [59].

Традиційно плівки чистого CdS найчастіше отримують хімічними (хімічне осадження з розчину [60], спрей-піроліз [61], та ін.) та вакуумними (термічне випаровування [62], випаровування в квазізамкненому об'ємі, магнетронне розпилення [63], тощо) методами, що описано в багатьох дослідженнях. В той же час, на сьогодні існує небагато робіт, присвячених вивченню плівок сульфиду кадмію, легованих рідкісноземельними елементами, що робить даний напрям актуальним для досліджень. Більшість існуючих робіт присвячені вивченню квантових точок [64], нанодротів [65], наночастинок [66], чи нанокристалів [67–69]

У роботі [70] досліджувались тонкі плівки CdS, леговані рідкісноземельним металом диспрозієм (Dy), що отримувались методом хімічного осадження з розчину. Автори вивчали структурні, оптичні та фотоелектричні властивості плівок з різним ступінем легування та порівнювали їх з властивостями нелегованого матеріалу. В результаті досліджень встановлено, що в досліджуваних плівках спостерігалась змішану структуру гексагонального і кубічного типів ґратки з переважною орієнтацією (111). При цьому величина періоду ґратки матеріалу збільшувалася при введенні легуючої домішки від 0,57254 нм для чистих плівок до 0,57382 нм для легованих.

Така ж тенденція до зростання була виявлена і для середнього розміру зерен у шарах. В зразках, легованих диспрозієм, середній розмір зерен був більший, в порівнянні з чистими плівками, та досягав значень 31,9 нм (при

26,2 нм у нелегованих). Поверхня легованих плівок була більш гладкою, а форма зерен – більш округлою.

Дослідження оптичних властивостей плівок виявили, що вони мають досить високі значення коефіцієнта пропускання у діапазоні видимого світла, які сягають 75%. На рис. 1.4 зображено залежність спектрального розподілу коефіцієнта пропускання вивчених зразків. Як видно з рисунку, спостерігається деяке покращення пропускання світла плівками при їх легуванні малою концентрацією домішок, однак потім коефіцієнт пропускання зразків зі збільшенням ступіня легування зменшується.

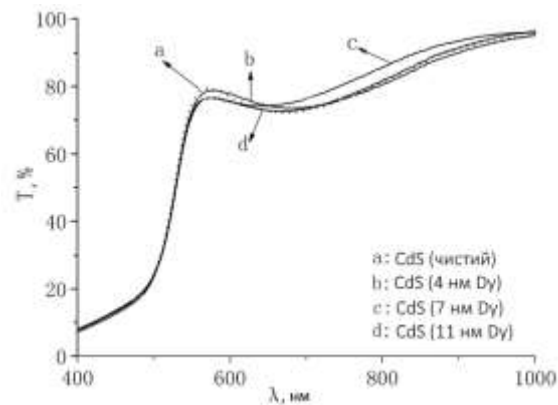


Рисунок 1.4 – Спектри пропускання плівок CdS: а – чистих; b, c, d – легованих диспрозієм [70]

Також, авторами роботи [70] було виявлено, що легування диспрозієм призводить до незначного звуження оптичної ширини ЗЗ, та покращення електрофізичних властивостей шарів – збільшення концентрації вільних носіїв заряду та зменшення питомого опору плівок.

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Обладнання та методика одержання плівок сполук A_2B_6 у вакуумі

Плівки халькогенідів кадмію та цинку наносилися у вакуумній установці ВУП–5М (ВАТ “Selmi”, м. Суми) при тиску залишкових газів не більше, ніж $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Необхідність отримання шарів зі стовпчастою структурою та низьким рівнем мікро– і макродеформацій, малою концентрацією ДП та контрольованою стехіометрією зумовила вибір методу термічного випарування у квазі замкненому об’ємі. Даний метод дозволяє наносити структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Одночасно можливе отримання конденсатів, близьких за своїм складом до стехіометричних [7]. Окрім цього, в процесі конденсації в КЗО підтримується досить високий тиск пари компонентів сполук, який суттєво перевищує тиск залишкових газів в вакуумній камері, що сприяє значному зменшенню забруднення плівок атомами цих газів [71].

Схема пристрою, що використовувався для отримання плівок халькогенідів, наведена на рис. 2.1. Основним елементом пристрою є керамічний циліндр, який, власне, і виконує роль КЗО, саме в ньому відбувається випарування та конденсація плівок селенідів кадмію та цинку (1, 2). В його нижній частині розташовані випарники (14), які виконані у вигляді вольфрамової або молібденової стрічки. Вибір матеріалу випарника обумовлений високими температурами випаровування шихти халькогенідів. Для забезпечення умов нанесення шарів, близьких до термодинамічної рівноваги, та для запобігання конденсації пари компонентів халькогеніду на стінки, керамічний циліндр огорнутий нагрівальними елементами (3, 4). Температура стінок підібрана таким чином, що конденсація матеріалу на них не відбувається. Для термоізоляції випарника застосовані теплові екрани (5–7). До верхньої частини випарного відсіку притискується тримач

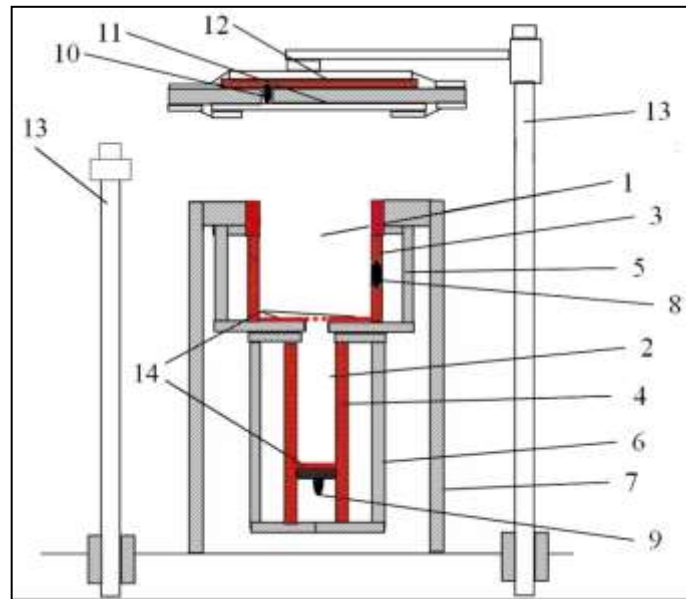


Рисунок 2.1 – Схема пристрою для синтезу плівок CdSe та ZnSe у КЗО: 1, 2 – випарні відсіки; 3, 4 – нагрівачі стінок; 5-7 – теплові екрани; 8-10 – термопари; 11 – підкладка; 12 – нагрівник підкладки; 13 – штативи; 14 – нагрівальні елементи випарника.

з підкладкою (11), всередині якого знаходиться нагрівальний елемент (12). Для забезпечення контролю за температурою випарника та підкладки використовуються хромель–алюмелеві термопари (8–10), сигнал від яких надходить до універсальних мультиметрів типу АРРА, якими і фіксувалися вищезазначені температури. Для підтримання постійної температури підкладки під час нанесення плівок був використаний одноканальний ПД-регулятор «ОВЕН ТРМ–10».

Плівки халькогенідів кадмію і цинку отримувалися за наступних умов: CdSe – $T_e = 973$ К; $T_s = 373$ – 873 К; час випарування $t = 7$ – 10 хв; CdS – $T_e = 1073$ К; $T_s = 373$ – 973 К; CdTe – $T_e = 973$ К; $T_s = 373$ – 873 К; час випарування $t = 10$ – 15 хв. Охолодження плівок до кімнатної температури здійснювалось у вакуумі. Нанесення плівок халькогенідів кадмію та цинку проводилося на різні типи неорієнтованих підкладок (ситал, скло, скло з нанесеним шаром ІТО).

Плівки ZnSe та ZnSe:Eu наносились на очищені ультразвуком скляні підкладки методом термічного випарування у КЗО з шихти хімічно чистого (99,99 %) та легованого Eu (вміст Eu складав 0.1 %) селеніду цинку (шихта була синтезована в Інституті Монокристалів НАН України, м. Харків) в установці ВУП-5М при тиску залишкових газів $P = 5 \times 10^{-3}$ Па. Умови випарування були наступні: температура випарника була сталою ($T_e = 1073$ К для ZnSe; $T_e = 1123$ К для ZnSe:Eu), температура підкладки змінювалась в інтервалі $T_s = (373 - 573)$ К, час випарування складав $t = 1$ хв. Процес випарування шихти проводився з використанням молібденового «човника».

2.2 Одержання плівок оксидів методом спреї-піролізу

Для отримання плівок оксиду цинку (магнію) методом спреї-піролізу була використана лабораторна установка схематичне зображення якої наведене на рис. 2.2. Установка складається з нагрівника, за допомогою якого проводиться нагрів стальної пластини із закріпленою підкладкою; термопари для реєстрації значень температури підкладки; розпилювального пістолету, який включає: резервуар для розчину прекурсорів, сопло для диспергування. До цього пістолету підключений компресор, який створює повітряний потік для перенесення диспергованих частинок прекурсору від розпилювача до нагрітої підкладки.

Як прекурсор для отримання плівок ZnO було взято розчин дигідрат ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та дистильованої води з концентрацією 0,3 М. Для отримання плівок оксиду магнія, нами був обраний розчин гексагідрат хлориду магнія та дистильованої води з визначеною концентрацією. Для збільшення ступеня розчинності прекурсору до вихідного розчину додавалося декілька крапель HCl. Розпилення отриманого розчину проводилось на скляні підкладки розміром 2,5x2,5 мм, які були очищені за допомогою етанолу. Температура підкладки при цьому змінювалась в діапазоні $T_s = 473-673$ К. Відстань між соплом та поверхнею

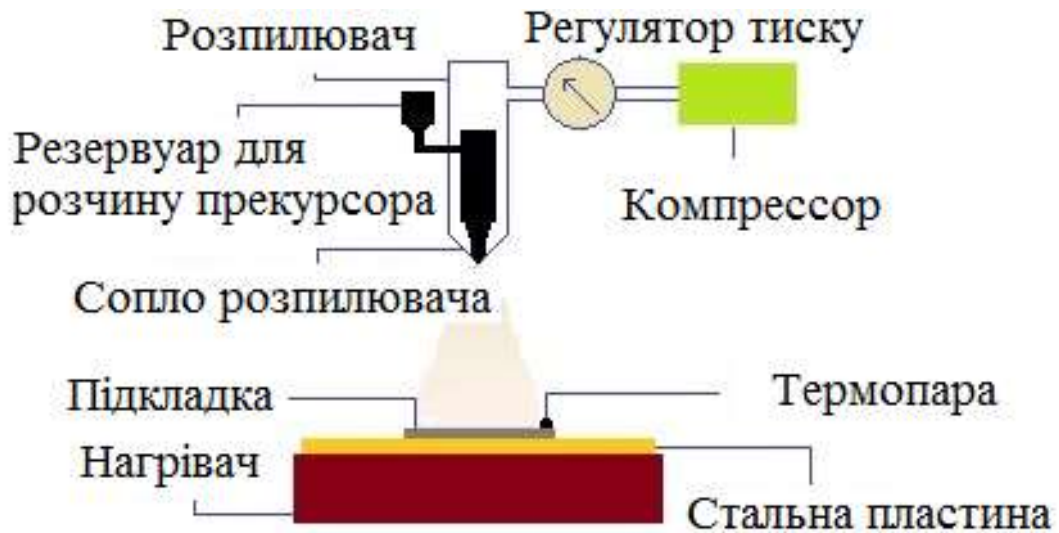


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення експериментальної установки для нанесення плівок ZnO методом спреї-піролізу

підкладки дорівнювала 20 см. Для транспорту диспергованих частинок прекурсору використовувався потік повітря з тиском 0,2 МПа. Швидкість нанесення плівок складала 2 мл/хв при об'ємі розпиленого розчину на один зразок 5 мл. Слід відмітити, що розпилення розчину проводилося циклічно (один розпил в 3 с) для формування плівки без перенасичення прекурсору біля поверхні нагрітої підкладки.

В процесі спреї-піролізу дисперговані частинки прекурсору при наближенні до поверхні нагрітої підкладки піддаються термічному розкладанню, частина продуктів реакції в подальшому випаровується з утворенням плівки оксиду цинку.

2.3 Дослідження морфології поверхні зразків та їх механізмів росту

Морфологія поверхні та поперечного перерізу плівок халькогенідних сполук досліджувалася методами скануючої електронної (РЕММА-102). Середній розмір зерен (D) в шарах розраховувався методом Джефріса [72] за формулою: $D = k_0 \sqrt{S_0 / M^{-2} n_z}$, де k_0 – коефіцієнт форми зерна; S_0 – площа ділянки на мікроснімку; M – збільшення; n_z – число зерен на обраній ділянці.

Механізм росту визначався методом фрактографії шляхом знімання поперечного перерізу плівки, за цією ж методикою знаходилася і товщина отриманих шарів. У випадку дослідження шарів з товщиною $d < (1-1,5)$ мкм для її визначення використовувався інтерференційний мікроскоп МП-4.

2.4 Методика рентгеноструктурних досліджень

Структурні дослідження плівок були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому K_{α} випромінюванні мідного анода при наступних параметрах роботи рентгенівської трубки: $U = 30$ кВ; $I = 20$ мА. Знімання проводилось в діапазоні кутів 2θ від 20 до 80° , де 2θ – брегівський кут. При дослідженнях проводилося фокусування рентгенівського проміння за Брегом-Брентано. Криві нормувалися: у випадку дослідження плівок з вюрцитною структурою – на інтенсивність піку (002) гексагональної фази, у випадку плівок зі сфалеритною структурою – на інтенсивність піку (111) кубічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом співставлення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей від досліджуваних зразків та еталона за методикою [73].

Розрахунок сталих ґратки a і c гексагональної фази та a кубічної проводився по положенню $K_{\alpha 1}$ складової усіх найбільш інтенсивних ліній матеріалів з використанням наступних співвідношень:

для кубічної фази:

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

де λ – довжина рентгенівського випромінювання;

для гексагональної фази:

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

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

де відношення c/a вважалось сталим і рівним значенню характерному для ідеальної ґратки вюртциту $c/a = 1,633$.

В подальшому значення цих сталих уточнювалось з використанням методів Нельсона – Рілі та Бредлі–Джея у відповідності з методикою [74]. При цьому будувалися залежності $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ та $a(c) - \cos^2 \theta$.

Для визначення періоду ґратки гексагональної фази плівок використовувався графічний метод послідовних наближень. При цьому розраховувалися значення доданків у рівняннях (2.4)–(2.5) для кожної дифракційної лінії, та для подальшого знаходження параметрів кристалічної ґратки a та c відбиралися ті з них де внесок доданка з невідомою величиною (a/c , c/a) є мінімальним. Потім з графіків $a(c) - 1/2 \cos^2 \theta (1/\sin(\theta) + 1/\theta)$ знаходилися значення параметрів кристалічної ґратки a та c і розраховувалося їх відношення. Відповідні значення c/a (a/c) використовувалися для нового розрахунку сталих з рівнянь (2.4) та (2.5). Після цього процедура повторювалася декілька разів (від трьох до п'яти), поки отримані значення a , c та c/a не переставали змінюватися.

2.5 Методики вивчення субструктури конденсатів

Рентгенографічний метод був також використаний для визначення середнього розміру ОКР L та рівня мікрореформацій ε у плівках досліджених сполук за напівшириною дифракційних ліній. Для розділення уширення, зумовленого фізичними (β) та інструментальними (b) ефектами, були застосовані апроксимації профілю рентгенівської лінії функціями Коші та

Гауса [74, 75]. Подальше розділення внесків від дисперсності ОКР та мікродеформацій здійснювалося графічним методом Холла–Вільямсона, оскільки ці параметри по різному залежать від кута дифракції. Виходячи з цього, будувалися графіки у координатах $\beta \cos \theta / \lambda - (4 \sin \theta / \lambda)$ та $(\beta \cos \theta / \lambda)^2 - (4 \sin \theta / \lambda)^2$. Перетин прямих з віссю ординат дозволяє знайти значення $1/L$ у випадку апроксимації Коші та $1/L^2$ – апроксимації Гауса. Тангенс кута нахилу відповідних прямих до осі абсцис визначається рівнем мікродеформацій у плівках [73].

Таким чином, задача дослідження субструктури плівок халькогенідів зводиться до вимірювання фізичного уширення двох порядків відбивань від площин з кратними індексами Міллера. У випадку зразків з гексагональною структурою проводилося визначення фізичного уширення дифракційних піків (100)–(200), (101)–(202) та (002)–(105), гексагональної фази. Це дозволило у подальшому знайти розмір ОКР у напрямі, паралельному (за уширенням ліній (002)–(105)), та перпендикулярному (за уширенням ліній (100)–(200)) вісі c кристалічної ґратки вюрциту. Оскільки для гексагональної фази складно знайти відбивання від сімейств кристалографічних площин, паралельних одна одній, вибиралися площини, розорієнтовані на малі кути (21° для площин (002)–(105)).

У випадку плівок з кубічною структурою розрахунок параметрів субструктури проводився за уширенням дифракційних піків (111)–(222) та (200)–(400) кубічної фази.

Крім описаного, рівень мікродеформацій та розмір ОКР визначався методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрійною згорткою [74, 75]. Параметри субструктури плівок у цьому випадку можуть бути визначені з використанням наступних співвідношень:

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta_1} \cdot \frac{tB_1 - cB_2}{t\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon^2 = \frac{c\beta_1^2 B_2 - \beta_2^2 B_1}{16tg^2\theta_1(cB_2 - tB_1)}, \quad (2.5)$$

де $t = \frac{tg^2\theta_2}{tg^2\theta_1}$; $c = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2}$; $\beta_i = \sqrt{(B_i)^2 - (b_i)^2}$;

θ_1 та θ_2 – дифракційні кути пари ліній, що аналізуються;

B , b , β – вимірне, інструментальне та фізичне уширення відповідних рентгенівських ліній.

Всі процедури з обробки профілю дифракційних ліній: вилучення фону, згладжування, розділення K_α дублету – проводилися з використанням традиційного програмного забезпечення дифрактометра, а саме – пакету прикладних програм DIFWIN.

2.6 Методики дослідження оптичних властивостей плівок

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок халькогенідів кадмію та цинку проводилися на спектрофотометрів СФ–26 та Guangdong 721G в наступних діапазонах довжин хвиль: CdSe – $\lambda = (300–900)$ нм; ZnSe – $\lambda = (300–600)$ нм; ZnO – $\lambda = (350–800)$ нм. Була використана двопроменева схема, що дало можливість усунути вплив на кінцеві результати прозорої скляної підкладки. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбиття світла використовувалась приставка ПЗО–2. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбиття від контрольного зразка.

Відомо, що з урахуванням багатократного відбиття світла від поверхонь всередині зразка, для оптичного пропускання шарів справедливий вираз [76]

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2.6)$$

Звідси може бути визначений коефіцієнт поглинання матеріалу

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R^2) + \left((1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right)^{1/2}}{2TR^2} \right), \quad (2.7)$$

або

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right) \right), \quad (2.8)$$

Для визначення оптичної ширини забороненої зони E_g селеніду кадмію та цинку нами було використане наступне співвідношення, справедливе для прямозонних матеріалів [7]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2.9)$$

де A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі;

$h\nu$ – енергія оптичних квантів.

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

В результаті проведення спектрофотометричних досліджень були отримані оптичні спектри пропускання $T(\lambda)$ та поглинання $\alpha(\lambda)$. У подальшому були отримані спектральні залежності коефіцієнтів відбивання $R(\lambda)$, екстинкції $k(\lambda)$, заломлення $n(\lambda)$, реальної $\varepsilon_1(\lambda)$ та уявної $\varepsilon_2(\lambda)$ складових оптичної діелектричної сталої з використанням методики, описаної у роботі [77].

Фур'є ІЧ-спектрометрія (FTIR) проводилась з використанням спектрометра Cary 630 (Agilent Technologies, USA). ІЧ-спектри були отримані у режимі повного відбивання (з використанням приставки Diamond ATR). У

обох випадках спектральний діапазон частот складав $\nu = (650-4000) \text{ см}^{-1}$.

Товщина отриманих плівок визначалася за методикою, основаною на ефекті “окантування” [78] за наступним співвідношенням:

$$d = 1/2 \times n \times N / (\nu_1 - \nu_2) \quad (2.10)$$

де d – товщина плівки;

n – коефіцієнт заломлення відповідного зразка;

N – число піків мінімуму-максимуму у відповідному спектральному діапазоні;

ν_1, ν_2 початкова та кінцева точки діапазону частот у см^{-1} [79].

2.7 Методика дослідження плівок ZTO

Плівки ZTO були нанесені на скляні підкладки методом спреї-піролізу з використанням лабораторної установки детально описаної в [80]. Підкладки були очищені ультразвуком, після чого промиті дистильованою водою і етанолом. Прекурсор складався з водного розчину солей пентагідрату тетраклориду олова (0,25 М) і гексагідрату нітрату цинку (0,5 М), також додавалося декілька крапель азотної кислоти для кращої розчинності солей. Об’єм розчину, що використовувався для отримання плівок, становив 6 мл. Швидкість розпилення прекурсору дорівнювала 0,2 мл/хв. Відстань від сопла розпилювача до поверхні підкладки становила 23 см, і не змінювалася протягом усього експерименту. Газом-носієм виступало повітря, що подавалося з повітряного компресора під тиском 0,2 МПа. Температура підкладки при нанесенні плівок змінювалася від $T_s = 523 \text{ К}$ до 723 К з кроком 50 К . Вона контролювалася за допомогою хромель-алюмелевої терморпарі.

Структурні дослідження були проведені на рентгенівському дифрактометрі Bruker D8 Avance A25 з приставкою Lynxeye у Ni-фільтрованому K_α випромінюванні мідного анода. При дослідженнях

використовувалося фокусування рентгенівського випромінювання за Бреггом-Брентано. Знімання зразків проводилася в режимі безперервної реєстрації у діапазоні кутів 2θ від 20° до 90° , де 2θ – брегівський кут.

Оптичні дослідження напівпровідникових плівок проводилися з використанням спектрофотометра Solid Spec-3700 UV-VIS-NIR в інтервалі довжини хвилі $\lambda = (250-1500)$ нм. Знімалися спектральні залежності коефіцієнта відбивання $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$. Для вимірювання спектрів відбивання світла використовувалась відповідна приставка. Вона забезпечувала подвійне відбиття світла від поверхні експериментальних зразків при зніманні, з урахуванням його відбивання від контрольного зразка. За спектрами відбивання світла $R(\lambda)$, у області слабого поглинання випромінювання, були розраховані спектри заломлення $n(\lambda)$ та екстинкції $k(\lambda)$ плівок:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}, \quad k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}. \quad (2.11)$$

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції в подальшому визначалася реальна ε_1 та уявна ε_2 частини діелектричної проникності матеріалу з використанням наступних співвідношень [81]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk, \quad (2.12)$$

де $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (n + ik)^2$.

Фактор розсіювання [81] падаючого світла був розрахований за формулою:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2.13)$$

2.8 Методики дослідження Раманівських спектрів

Дослідження раманівських спектрів проводились за допомогою спектрометра Renishaw InVia 90V727 при кімнатній температурі (297 К). Як джерела збуджуючого випромінювання використовувалося декілька лазерів з довжина хвилі випромінювання $\lambda = 514,5$ нм, $\lambda = 633$ нм та $\lambda = 785$ нм. Розсіяний сигнал детектувався подвійно зарядженим детекторним масивом. Охолоджувачем при вимірюваннях слугував рідкий водень. Спектр кожної отриманої плівки вимірювався 20 разів із затримкою часу порядку 5 с. Калібрування вимірювальної установки відбувалось згідно положення моди коливань 520 см^{-1} від кристалу кремнію.

2.9 Методика дослідження спектрів фотолюмінесценції

Вимірювання спектрів ФЛ були виконані з використанням стандартної установки з повністю автоматизованим монохроматором з фокальною довжиною $\lambda = 1\text{-м}$. Збудження забезпечувалося твердотільним лазером з довжиною хвилі 457 нм (2,71 еВ) та накачкою з використанням СВ діоду. При вимірюваннях інтенсивність збудження зменшувалась до 9 Вт/см^2 з використанням нейтральних скляних фільтрів. Спектри ФЛ були отримані за допомогою високоефективного фото помножувача з термоелектричним охолодженням, що працював і режимі підрахунку фотонів. Температура зразка могла варіюватися від кімнатної температури (300 К) до температури 3,6 К з використання гелієвого кріостату замкненого циклу.

3 СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПЛІВОК СПОЛУК A_2B_6 ОТРИМАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

3.1 Вплив температури підкладки на оптичні характеристики нелегованих та легованих плівок ZnSe

В останні роки плівки напівпровідникових сполук A_2B_6 викликають підвищену увагу дослідників завдяки своїм унікальним фізичним характеристикам та їх потенціалу при використанні в якості елементів широкого спектру приладів та пристроїв електроніки, а саме: поглинаючів (CdTe, CdSe), віконних (ZnS, ZnSe) та провідних або буферних (ZnO) шарів ФЕП сонячної енергії високої ефективності [4], світлодіодів [82], детекторів випромінювання [7], сцинтиляторів [83], тощо. Серед них шари селеніду цинку (ZnSe) завдяки великій ширині забороненої зони ($E_g = 2.70$ eV) є матеріалом, придатним для широкого приладового використання в оптоелектроніці [84].

Відомо, що впровадження рідкісноземельних елементів (Eu, Sm, Dy, тощо) у бінарні сполуки приводить до суттєвої зміни їх фізичних властивостей [85]. Саме тому шари легувані іонами рідкоземельного елементу Eu^{3+} останнім часом достатньо інтенсивно досліджується перш за все завдяки їх особливим оптичним характеристикам [85]. З метою з'ясування впливу цієї домішки на оптичні характеристики ZnSe нами проведено дослідження коефіцієнтів відбивання, поглинання та заломлення, реальної та уявної частини оптичної діелектричної сталої, ширини забороненої зони матеріалу нелегованих та легованих плівок.

Спектри пропускання $T(\lambda)$ та відбивання $R(\lambda)$ чистих та легованих Eu плівок ZnSe одержаних при різних температурах підкладки, представлені на рис. 3.1. На спектрах пропускання спостерігаються мінімуми та максимуми інтенсивності, які обумовлені інтерференцією світла у відповідних шарах, що дозволяє говорити про однорідність отриманих плівок. Крім того, необхідно

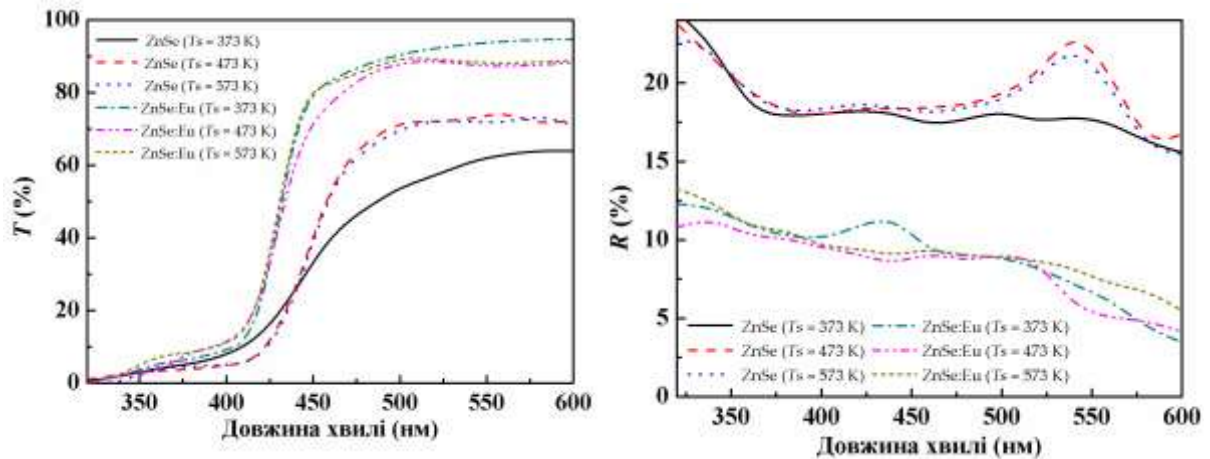


Рисунок 3.1 – Спектри пропускання (а) і відбивання (б) нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

відмітити те, що плівки ZnSe:Eu мають суттєво вищий показник пропускання (80-90 %) ніж чисті плівки ZnSe (55-65 %).

Різниця у вигляді спектральних розподілів коефіцієнтів пропускання та відбивання плівок, отриманих при різних температурах підкладки, пов'язана з їх структурними та субструктурними особливостями [86]. Подібно до спектрів пропускання $T(\lambda)$, спектри відбивання зразків теж містять мінімуми та максимуми інтенсивності, які також пов'язані з явищем інтерференції у однорідних за площею шарах.

Низькі значення показників відбивання отримані як для нелегованих так і для легованих плівок підтверджують їх значний потенціал для використання в якості антивідбивних покриттів у фотоперетворювачах високої ефективності.

Спектри поглинання $\alpha(\lambda)$ та оптичної густини $D(\lambda)$ плівок ZnSe та ZnSe:Eu представлені на рис. 3.2. Необхідно відмітити, що коефіцієнт поглинання шарів при значеннях енергій, більших за оптичну ширину забороненої зони матеріала ($E_g = 2.70$ eV) досягає значень $\alpha = (4.0-8.0) \times 10^4$ см⁻¹. При значеннях довжини хвилі, більшої за «червону межу фотоефекту» (для плівок ZnSe $\lambda_R = 457$ nm) оптична густина плівок суттєво зменшується за величиною з 1.50-1.75 до 0.1-0.5.

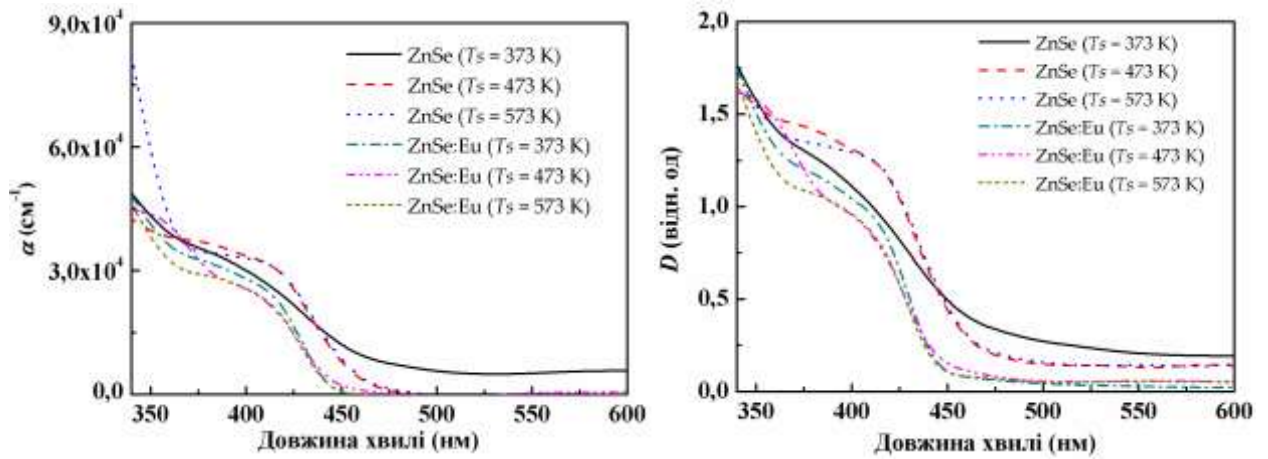


Рисунок 3.2 – Спектри поглинання (а) та оптична густина (б) нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

На рис. 3.3 представлені спектральні розподіли коефіцієнтів ослаблення (екстинкції) $k(\lambda)$ та заломлення $n(\lambda)$ плівок ZnSe та ZnSe:Eu. З рисунка видно, що відповідні залежності для цих плівок є подібними. Коефіцієнти заломлення та екстинкції, відповідно, склали: $n_\infty = 1.74$ - 2.53 ; $k_\infty = 0.0001 - 0.0004$.

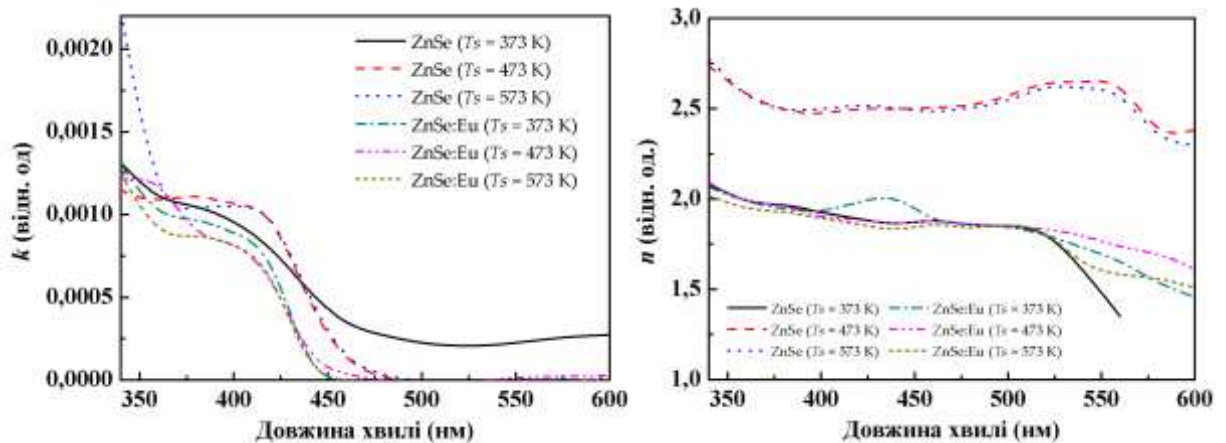


Рисунок 3.3 – Спектральні залежності коефіцієнтів екстинкції (а), та заломлення (б) нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

За розрахованими значеннями k та n в подальшому були визначені реальна $\epsilon_1(\lambda)$ та уявна $\epsilon_2(\lambda)$ частини оптичної діелектричної сталої.

Результати розрахунків наведені на рис. 3.4. Як видно з рисунку ці залежності є подібними до $k(\lambda)$ та $n(\lambda)$. Значення величин монотонно зменшуються при збільшенні довжин хвилі. Необхідно відмітити, що уявна частина оптичної діелектричної сталої $\varepsilon_2(\lambda)$ є суттєво меншою, ніж реальна складова $\varepsilon_1(\lambda)$. При значеннях довжини хвилі $\lambda = 460$ nm ці величини складають: для плівок ZnSe - $\varepsilon_1 = 3.574 - 6.276$; $\varepsilon_2 = 1.2 \times 10^{-4} - 4.9 \times 10^{-4}$; для плівок ZnSe:Eu - $\varepsilon_1 = 3.482 - 3.574$; $\varepsilon_2 = 1.0 \times 10^{-5} - 6.0 \times 10^{-5}$. Отримані результати добре корелюють з даними, представленими у роботі [87].

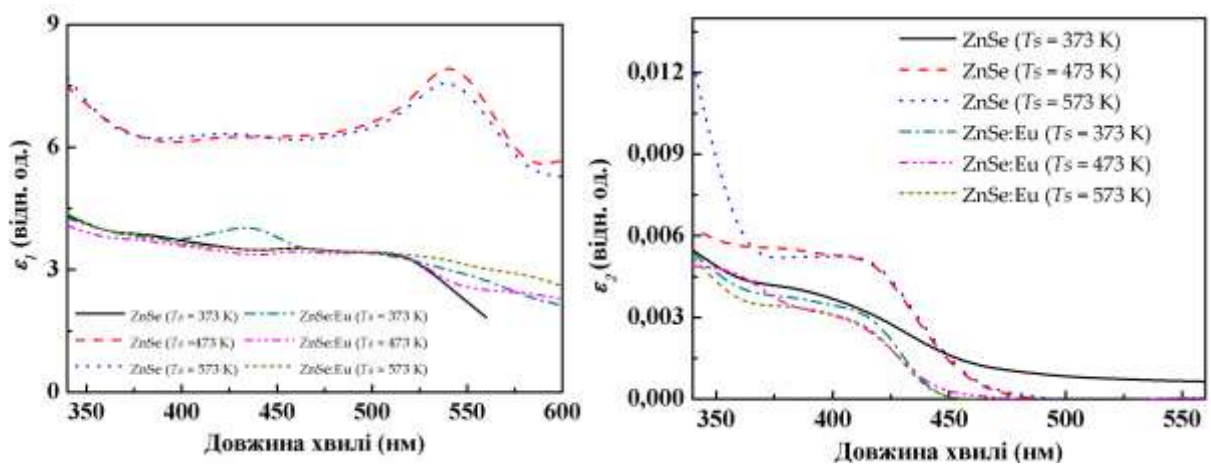


Рисунок 3.4 – Реальна (а) та уявна (б) частини оптичної діелектричної сталої нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

Результати визначення оптичної ширини 33 плівок ZnSe та ZnSe:Eu із залежностей $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ представлені на рис. 3.5 [88]. Подальша екстраполяція лінійної частини цих кривих на вісь $h\nu$ дозволяє визначити E_g зразків.

У випадку нелегованих плівок ZnSe при збільшенні температури підкладки від 373 K до 573 K (вставка на рис. 3.5), ширина 33 матеріалу спочатку дещо зменшувалась від 2,69 eV до 2,63 eV, а потім збільшувалася до 2,68 eV. Даний ефект можна пояснити зміною стехіометрії зразків [89]. Подібний вигляд мала також залежність ширини 33 від температури підкладки і для зразків ZnSe:Eu.

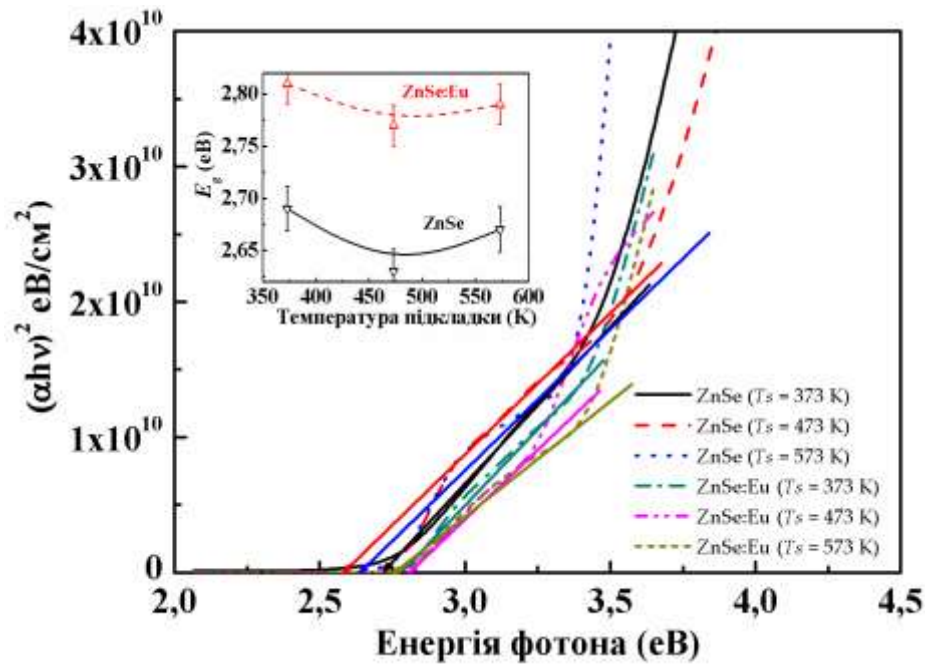


Рисунок 3.5 – $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ залежності для нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe (на вставці наведена залежність ширини забороненої зони матеріалу від температури підкладки)

У цьому випадку значення E_g варіювалося у межах $E_g = 2.81-2.77-2.79$ eV. Скоріш за все збільшення ширини ЗЗ легованих плівок (ZnSe:Eu) викликане наявністю іонів Eu^{3+} у кубічній кристалічній ґратці ZnSe або фотонними переходами у напівпровідниковому матеріалі [85]. Основні результати оптичних досліджень просумовані у таблиці 3.1.

ІЧ- спектроскопія є важливим методом визначення функціональних зв'язків у напівпровідникових матеріалах. На рис. 3.6 представлені спектри від плівок ZnSe та ZnSe:Eu. При значеннях частот $\nu = 742 - 748 \text{ см}^{-1}$ на спектрах від усіх зразків спостерігалися вібраційні моди Zn-Se, в той час як типові моди, характерні для стискання Zn-Se спостерігалися при частотах $\nu = 855 - 858 \text{ см}^{-1}$ для плівок ZnSe ($T_s = 473-573 \text{ K}$) та ZnSe:Eu ($T_s = 473 \text{ K}$); при $\nu = 1170 - 1171 \text{ см}^{-1}$ для плівок ZnSe, ZnSe:Eu отриманих при $T_s = 473 \text{ K}$. Крім того, при частоті $\nu = 888 \text{ см}^{-1}$ виключно для плівок ZnSe:Eu спостерігався пік, який на нашу думку відповідає присутності оксидної сполуки Eu_2O_3 .

Таблиця 3.1 – Оптичні характеристики плівок ZnSe та ZnSe:Eu

T_s , К	k	n	ε_1	ε_2	E_g , eВ
ZnSe					
373	$3,26 \times 10^{-4}$	1,890	3,574	$1,23 \times 10^{-3}$	2,69
473	$9,17 \times 10^{-5}$	2,505	6,276	$4,62 \times 10^{-5}$	2,63
573	$9,98 \times 10^{-5}$	2,476	6,130	$4,91 \times 10^{-4}$	2,68
ZnSe:Eu					
373	$1,84 \times 10^{-5}$	1,866	3,482	$1,22 \times 10^{-4}$	2,81
473	$3,28 \times 10^{-5}$	1,873	3,507	$1,19 \times 10^{-4}$	2,77
573	$9,21 \times 10^{-6}$	1,890	3,574	$1,21 \times 10^{-4}$	2,79

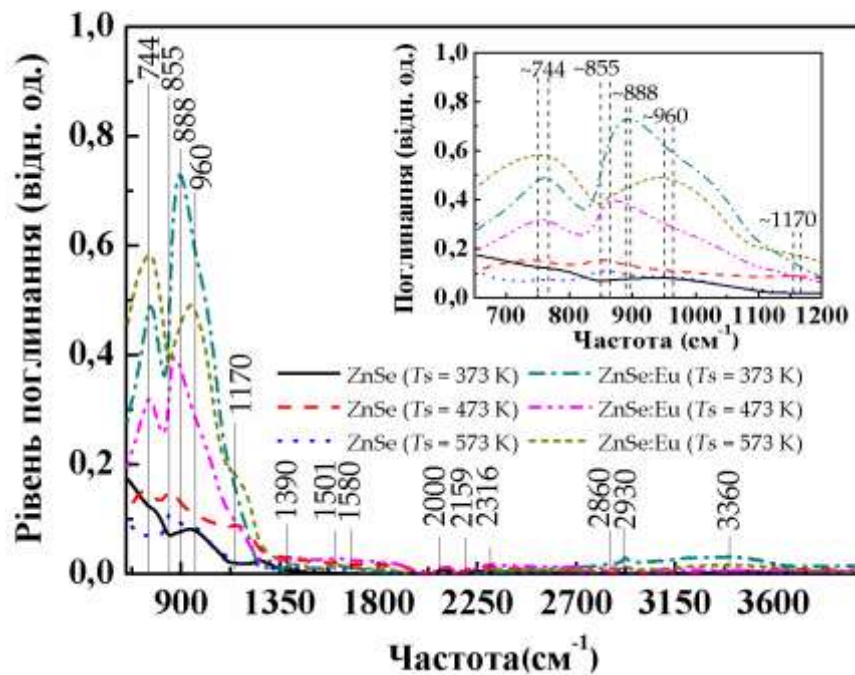


Рисунок 3.6 – ІЧ Фур'є спектри від нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe (на вставці наведена низькочастотна частина спектра)

Крім цього, спостерігалися також додаткові піки при частотах $\nu \sim 955$, 1390, 1500, 1580, 2000, 2160, 2315, 2860, 2930 та 3360 cm^{-1} . Детальна інтерпретація піків на ІЧ-спектрах представлена у таблиці 3.2.

На вставці рис. 3.6, де наведена низькочастотна частина спектра, спостерігається зміщення піків при зміні температури підкладки. Даний

Таблиця 3.2 – Інтерпретація піків на ІЧ-спектрах плівок ZnSe та ZnSe:Eu отриманих при різних температурах підкладки

ZnSe			ZnSe:Eu			Інтерпретація	Посилання
$T_s = 373$ К	$T_s = 473$ К	$T_s = 573$ К	$T_s = 373$ К	$T_s = 473$ К	$T_s = 573$ К		
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$		
744	742	748	744	744	746	Zn-Se розтяг.	[90]
-	855	855	-	858	-	Zn-Se стиск.	[91]
-	-	-	888	-	888	Eu ₂ O ₃	[92]
956	958	958	-	-	960	Se-O розтяг.	[93]
-	1170	-	-	-	1171	Zn-Se стиск.	[94]
-	-	-	1390	1392	1389	N-NH розтяг.	[94]
1502	1505	1502	1501	1502	1502	C-N розтяг.	[93]
1580	1580	1578	1582	1580	1585	O-H розтяг.	[91]
1996	2000	1998	2008	2002	1998	C-N карбоніл	[93]
2159	2152	2160	2148	2156	2159	C-O стиск.	[95]
-	-	-	2316	2314	2316	C-O ₂ стиск.	[93]
-	-	-	2860	2865	2862	C-H	[93]
-	-	-	2930	2930	2927	Підкладка	[93]
-	-	-	3360	-	-	O-H sproзтяг.	[93]

ефект можна пояснити виникненням напружень у плівках внаслідок невідповідності коефіцієнтів теплового розширення ZnSe (ZnSe:Eu) та матеріала підкладки (скла). Схожий ефект спостерігався нами у роботі [89], де для дослідження зразків була використана Раманівська спектроскопія. Необхідно відмітити, що при частотах, більших за $\nu=1200 \text{ см}^{-1}$ даний ефект зміщення піків стає незначним [89].

На рис. 3.7 представлені результати визначення товщини плівок з використанням ефекту «окантовування». Нами отримані такі значення товщини шарів $d_{\text{ZnSe}} = (420 - 780) \text{ нм}$; $d_{\text{ZnSe:Eu}} = (280 - 528) \text{ нм}$.

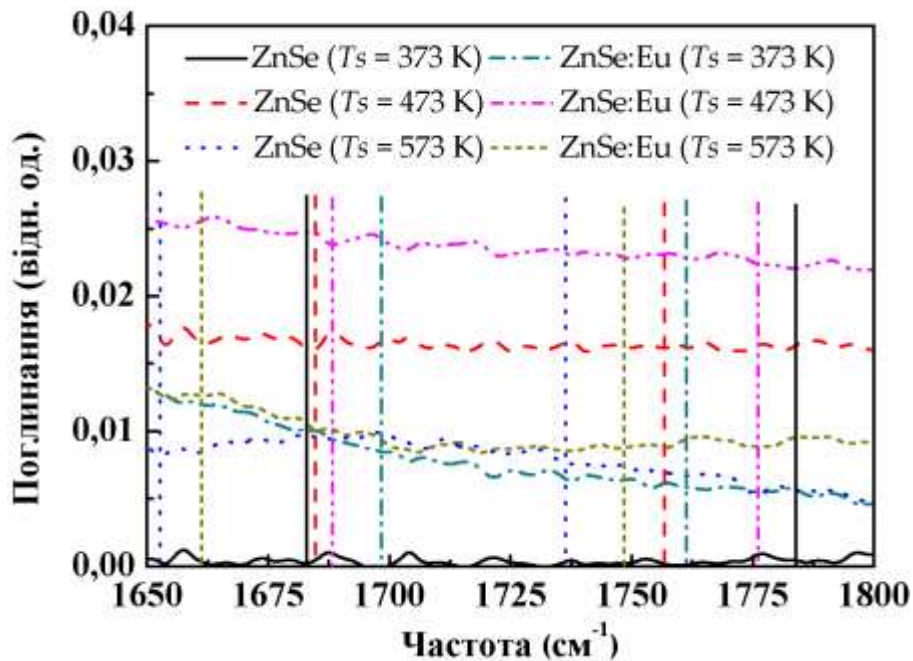


Рисунок 3.7 – Визначення товщини нелегованих та легованих Eu плівок ZnSe

3.2 Вплив температури підкладки на структурні та оптичні характеристики плівок CdS легованих диспрозієм

3.2.1 Морфологія поверхні, фазовий склад та структура плівок CdS:Dy

Сульфід кадмію (CdS) – напівпровідниковий матеріал n-типу провідності, що широко використовується для виготовлення фотодетекторів, сенсорів, лазерних матеріалів, люмінофорів, оптичних хвилеводів, нелінійних інтегральних оптичних пристроїв, тощо [96–100]. Завдяки особливостям зонної діаграми, високій прозорості та низькому питомому опору CdS виявився ідеальним матеріалом для використання в якості віконного шару тонкоплівкових гетеропереходних сонячних елементів на основі поглинаючих шарів CdTe, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) та інших матеріалів [101–103]. Недавні дослідження показали, що легування сполуки рідкісноземельними елементами (РЗЕ) може покращувати властивості таких віконних шарів [104, 105]. Ці домішки приводять до утворення глибоких випромінювальних центрів у сполуках A₂B₆, в результаті чого відбувається оптичне

перетворення сонячного випромінювання з пониженням його частоти, що в свою чергу може підвищити ефективність сонячних елементів. Однак, робіт в яких вивчаються плівки сульфїду кадмію, легованого РЗЕ дуже мало [70], саме тому вони досліджуються у цій роботі.

Візуальний огляд показав, що досліджені плівки CdS були оптично прозорими та рівномірними за площею. Типові знімки поверхні зразків наведені на рис. 3.8. Як видно з рисунку, середній розмір зерен в площині плівок визначається фізико-технологічними режимами конденсації та зростає від $D = 0,07$ мкм до $0,2$ мкм при підвищенні T_s від 573 до 773 К. Товщина цих шарів, відповідно до даних профілометрії, становить приблизно $(0,5-0,6)$ мкм.

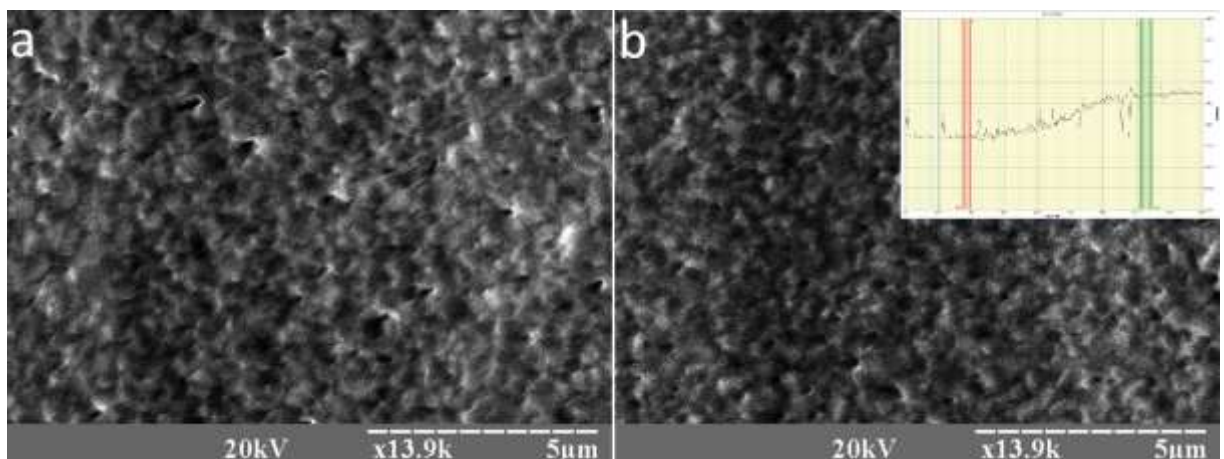


Рисунок 3.8 – Мікрофотографії поверхні плівок CdS:Dy, отриманих при температурі підкладки $T_s = 623$ К (а, б) та $T_s = 723$ К (в, г) та типовий профіль поверхні плівки (вставка)

Типові дифрактограми від плівок CdS:Dy представлені на рис. 3.9. Аналіз дифрактограм показав, що досліджені шари були однофазними та мали вюрцитну структуру. Найбільш інтенсивні піки спостерігалися на кутах $2\theta = 30.87^\circ, 32.84^\circ, 42.79^\circ, 56.24^\circ, 64.34^\circ, 72.02^\circ, 86.62^\circ$ та 90.58° , та відповідали відбиванням від кристалографічних площин (002), (101), (102),

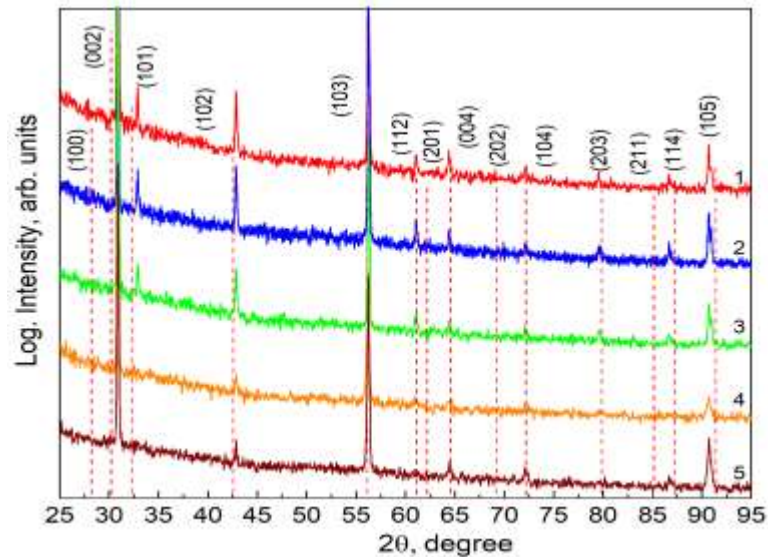


Рисунок 3.9 - Дифрактограми від плівок CdS:Dy, нанесених на різній температурі підкладки: T_s , К: 573 (1); 623 (2); 673 (3); 723 (4) і 773 (5), відповідно

(103), (004), (104), (114) та (105) гексагональної фази. При цьому домінуючими за інтенсивністю є піки (002), що свідчить про наявність у плівках текстури. В результаті розрахунку полюсної густини та орієнтаційного фактору було підтверджено існування у шарах аксіальної текстури росту [002]. Слід відмітити, що така текстура у плівках A_2B_6 з вюрцитною структурою є традиційною [106, 107].

Період ґратки нелегованих плівок визначений за методом Нельсона - Рілі змінювався в інтервалі $a = (0,40833 - 0,41903)$ нм, $c = (0,65629 - 0,67248)$ нм. Ці значення виявилися близькими до довідникових ($a = 0,41409$ нм, $c = 0,67198$ нм [108]). Для плівок CdS легованих диспрозієм Dy були отримані такі величини сталих ґратки $a = (0,41159 - 0,41125)$ нм та $c = (0,67308 - 0,67253)$ нм. Таким чином, параметр a виявився меншим ніж довідниковий, в той час як параметр c близький до цього значення.

3.2.2 Фотолюмінесценція плівок CdS: Dy

На рисунку 3.10 представлені спектри ФЛ зняті при 4,5 К від полікристалічних плівок CdS легованих Dy, отриманих при різних температурах підкладки T_s . Як видно з рисунка, найбільш інтенсивні лінії ФЛ спостерігаються в спектральній області від 2,25 еВ до 2,43 еВ. Ці лінії відомі як смуги зеленої (G) люмінесценції, вони пов'язані з рекомбінацією на донорно-акцепторних центрах, а також з оптичними переходами за участю мілких донорних та акцепторних центрів [109]. Домінуючими дефектами донорного типу, можуть виступати міжвузлові атоми кадмію (I_{Cd}) або вакансії сірки (V_S). Акцепторні центри можуть бути пов'язані з вакансіями кадмію (V_{Cd}) та міжвузловими атомами сірки (I_S) [109].

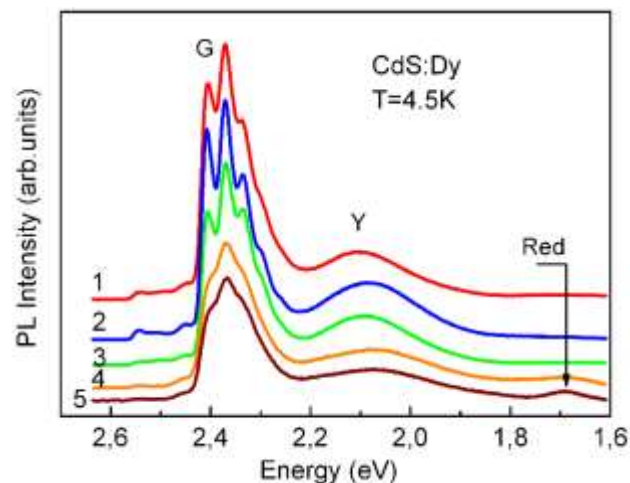


Рисунок 3.10 - Спектри ФЛ плівок CdS:Dy, вирощених при різних температурах підкладки, T_s К: 573 К, 623 К, 673 К, 723 К і 773 К, відповідно

Широка неструктурована смуга, розташована при енергії 2,083 еВ, називається жовтою (Y) зоною ФЛ і пов'язана з оптичними переходами з рівнів донорів, пов'язаних з дефектами I_{Cd} до валентної зони [102]. Також існує думка, що смуга Y обумовлена такими центрами як V_{Cd} і I_{Cd} [101, 110]. У нелегальних кристалах CdS пік цієї зони розташований при енергії 2,063

еВ [109]. Таким чином, легування бінарної сполуки атомами Ду мало впливає на положення піку. Ця жовта емісія іноді також пояснюється рекомбінацією через поверхневі локалізовані стани [111]. Максимуми при 2.066 еВ звичайно спостерігаються в збагачених кадмієм, а також в відпалених під підвищеним тиском Cd кристалах [112].

Як видно з рисунка 3.10, для зразків 4 та 5 спостерігається ще смуга ФЛ при 1,70 еВ, яка відома як червона (R), вона пов'язана з такими дефектами як V_S [101, 103]. Ця емісія з'являється як результат переходу електрона від донора V_S до акцептора V_{Cd} або акцепторного комплексу ($V_{Cd}-D$) [110, 113]. Проте для плівок CdS, вирощених методом CSS, червоне випромінювання як правило не з'являється [101]. У цій спектральній області можна спостерігати ще другу широку смугу при 1,80 еВ, яка пов'язана з поверхневими станами, викликаними вакансіями кадмію [102].

Випромінювання низької інтенсивності також спостерігалось в короткохвильовій спектральній області, яка пов'язана з екситонною рекомбінацією. На рис. 3.11 ця частина спектрів ФЛ, виміряна за допомогою спектрометра SDL-2 з високим спектральним розрізненням, представлена окремо. Аналіз спектрів в екситонній області дозволяє отримати більш детальну інформацію про наявність і характер власних дефектів та залишкових домішок у досліджених плівках.

Як видно з рисунка 3.11, в області високих енергій на спектрах ФЛ спостерігаються різкі лінії при енергіях 2.5484 еВ та 2.5364 еВ. Енергетичне положення першої лінії вказує на наявність рекомбінації екситонів, звязаних на донорах D^0X . Поява цієї лінії характерна для монокристалів CdS n-типу і може бути результатом наявності донорів, викликаних такими центрами як Cd_i , V_S або залишкова домішка III групи періодичної системи елементів [114, 115]. Інша лінія при енергії 2,5556 еВ, яка спостерігається на короткохвильовому краю лінії D^0X , може бути спричинена рекомбінацією вільних екситонів. Лінія при 2,5364 еВ пов'язана з рекомбінацією екситонів,

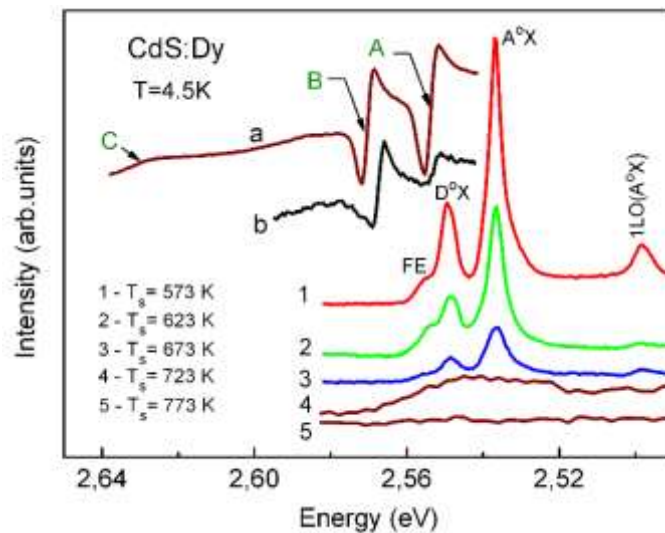


Рисунок 3.11 - Спектри ФЛ, пов'язані з екситонним випромінюванням. Криві 1-5 відповідають плівкам CdS: Dy, отриманим при T_s , К: 573, 623, 673, 723 та 773, відповідно. Криві а та б відповідають спектрам відбивання світла від плівок ($T_s = 673$ К) та об'ємних оптично не орієнтованих кристалів CdS:Dy, відповідно

зв'язаних на нейтральних акцепторах A^0X . Енергія цієї лінії практично збігається з енергією A^0X -лінії, яка з'являється в монокристалах CdS і пов'язана з залишковими домішками Li (Na). Ці атоми утворюють в CdS мілкі акцепторні центри [116].

Оптичні дослідження плівок CdS:Dy також дозволили виявити лінії пов'язані зі збудженням вільних екситонів, зокрема, вони спостерігалися у спектрах відбивання від зразків 1-3 знятих при 4,5 К. На рис. 3.11 типовий спектр відбивання наведений для зразка 3. Піки позначені А, В та С при енергіях 2,5554 еВ, 2,5711 еВ та 2,6320 еВ відповідають формуванню прямих дозволених екситонів. Зовнішній вигляд цих піків обумовлений кристалічним полем і спін-орбітальним розщепленням валентної зони матеріалу, характерним для гексагональної структури CdS. Слід зазначити, що поляризація екситону А перпендикулярна оптичній осі кристалічної ґратки с. Одночасно спостерігаються екситони В та С для двох поляризацій

($E_{\perp c}$ та $E_{\parallel c}$). Така поляризація піків обумовлена симетрією валентної зони матеріалу. Оскільки в спектрах відбиття інтенсивність екситонів А і В однакова, це вказує на те, що кристалічні зерна полікристалічних плівок CdS:Du росли з оптичною осю, перпендикулярною до підкладки. На рисунку 3.11 спектр екситонного відбивання представлений також для оптично неорієнтованого об'ємного кристала CdS:Du. Видно, що в цьому випадку інтенсивність екситону А помітно нижча, ніж для екситону В (зразок 2). Слід зазначити, що дані відносно оптичної орієнтації кристалічних зерен плівок CdS:Du збігаються з результатами рентгенівського дифракційного аналізу. Енергетичні позиції екситонів А, В та С дозволяють також визначити кристалічне поле та спін-орбітальне розщеплення для досліджених плівок CdS:Du, які відповідають енергії 0,017 еВ та 0,061 еВ відповідно і практично збігаються з відповідними величинами знайденими для об'ємного кристала CdS (0,015 еВ та 0,063 еВ) [117].

Слід зазначити, що енергетичне положення ліній вільних екситонів у спектрах відбиття дозволяє визначити ширину ЗЗ плівок CdS:Du. Різниця між енергією кераю ЗЗ та вільних екситонів відповідає їх енергії зв'язку. Це значення для сульфїду кадмію дорівнює 28 меВ [114]. Таким чином, ширина ЗЗ матеріалу плівок CdS: Du (зразок 3) відповідає енергії вільного екситону, позначеного як А (2.5536 еВ) плюс енергія зв'язку екситону (0,028 меВ), тобто 2,5816 еВ. Отримане значення практично збігається з E_g для об'ємних кристалів CdS при 4,5 К, яке дорівнює 2,5826 еВ [118]. Слід зазначити, що енергію акцептора E_A , на якому зв'язаний ексітон, можна оцінити за позицією A^0X -лінії відносно енергії вільних екситонів, тобто значення $\Delta E_{ex}(A)$, оскільки існує кореляція між цими значеннями, а саме $\Delta E_{ex}(A) \approx 0,1E_A$ [119]. У цьому випадку значення $\Delta E_{ex}(A)$ становить 0,0172 еВ. Таким чином, енергія зв'язування акцептора $E_A \approx 172$ меВ, близька до енергії іонізації акцепторів, пов'язаних з залишковими атомами Na (Li).

Наявність вільних екситонів у спектрах відбивання, а також зв'язаних екситонів в спектрах ФЛ для досліджених плівок CdS:Du свідчить про їх

відмінну оптичну якість. Цей результат також підтверджується тим, що ширина ліній відбивання, яка визначається відстанню між мінімумом та максимумом дисперсійної кривої в спектрі відбивання для плівок CdS:Dy близька до величини характерної для об'ємних CdS:Dy кристалів (3,7 меВ і 2,6 меВ, відповідно).

На рис. 3.12, де наведена зелена частина спектру, спостерігається лінія ФЛ з низькою інтенсивністю при енергії 2,4980 еВ. Цей пік є фонним повторенням 1LO A⁰X-лінії. Як видно з рисунка, діапазон спектру з енергіями нижче 2,4525 еВ, очевидно, пов'язаний з (e-A) переходами за участю іншого акцепторного рівня. У цьому випадку енергія акцепторів дорівнює 0,131 еВ, що співпадає зі значеннями (0,132 еВ) знайденими для міжвузлових атомів сірки (I_S). Короткохвильове розширення цієї смуги може бути спричинено наявністю в спектрах ФЛ фонної репліки 2LO лінії A⁰X.

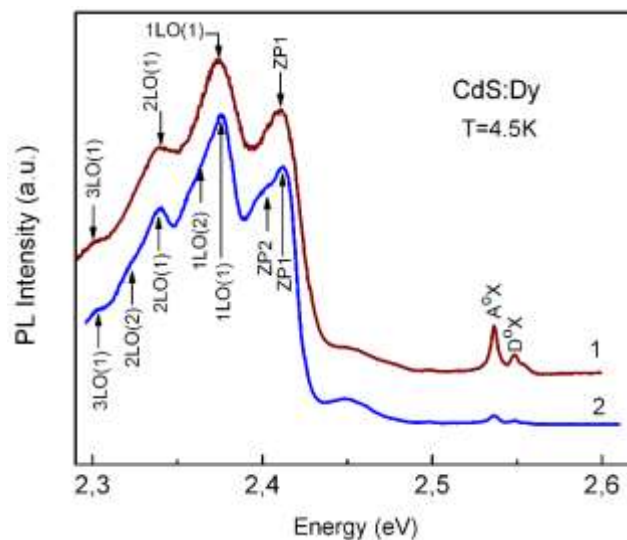


Рисунок 3.12 - Спектри ФЛ діапазону зеленого випромінювання від плівок CdS:Dy, отриманих при T_s , К: 623 (1) та 673 (2), відповідно

На рис. 3.13 для порівняння наведено спектри ФЛ монокристалів CdS, вирощених методом сублімації. Слід зазначити, що енергія смуги ZP2 для

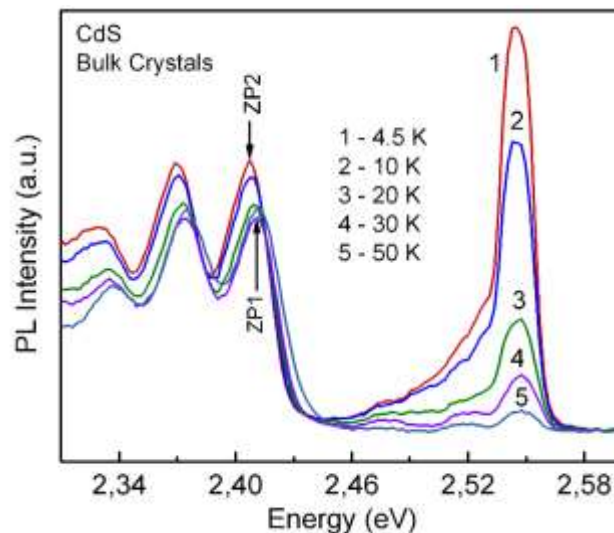


Рисунок 3.13 - Температурна залежність спектру ФЛ монокристалів CdS, вирощених методом сублімації

об'ємного CdS кристала (2,407 eV), при 4,5 K більша, ніж для плівок CdS: Du (2,402 eV). Це означає, що в першому випадку (об'ємний матеріал) відстань між атомами домішок R менша. Це може свідчити про те, що концентрація акцепторних центрів, пов'язаних з залишковими атомами Li (Na), у плівках CdS:Du нижча ніж у монокристалах з яких вони вирощені. Це, може бути обумовлене ефектом «очищення» внаслідок легування шарів PE.

3.3 Оптичні характеристики плівок ZnO нанесених методом спреї-піролізу

Для застосування плівок ZnO як функціональних шарів ФЕП важливою є оптимізація оптичних та електричних властивостей таких матеріалів. Це і зумовило необхідність дослідження та вивчення впливу фізико-хімічних умов отримання зразків на спектральні залежності коефіцієнтів пропускання, поглинання, ширину ЗЗ матеріалів, тощо.

На рис. 3.14 представлено спектральні залежності коефіцієнту пропускання та залежність оптичної ширини ЗЗ матеріалу від температури підкладки при нанесенні плівок ZnO. Як видно з рисунку коефіцієнт

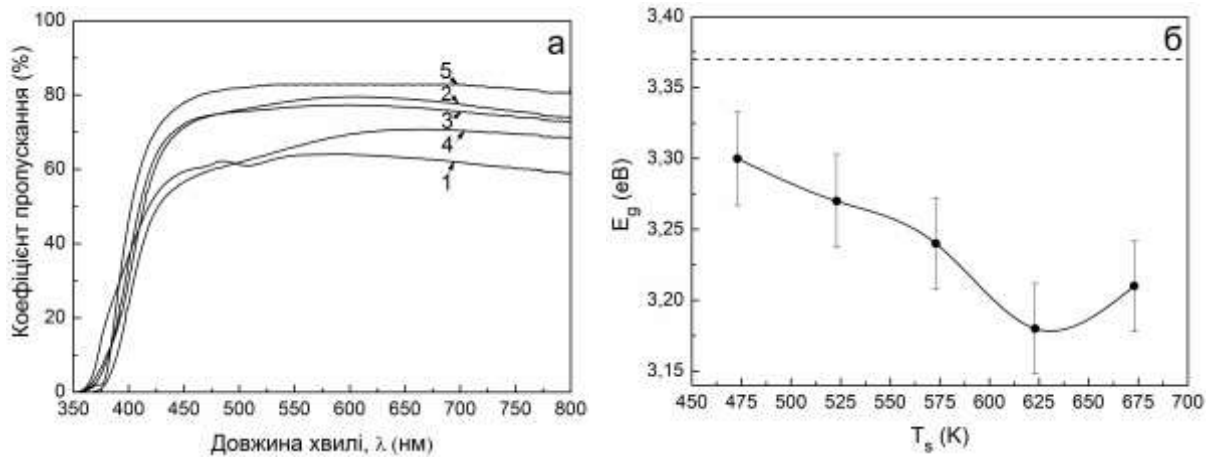


Рисунок 3.14. Спектри пропускання плівок ZnO, нанесених при різній температурі підкладки T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5) (а) та залежність ширини ЗЗ (E_g) від температури підкладки (T_s). Пунктирна лінія відповідає значенню ЗЗ у масивному матеріалі ZnO ($E_g = 3,37$ eВ) (б)

пропускання світла шарів ZnO становив $T = (60-80)\%$ у діапазоні довжин хвиль $\lambda = (430-800)$ нм. Найвищу пропускательну здатність мали зразки отримані при $T_s = 673$ К.

Для визначення ширини ЗЗ матеріалу плівок ZnO, нанесених при різній температурі підкладки, нами будувалися залежності $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. Встановлено, що розраховані значення E_g знаходились в інтервалі (3,18-3,30) eВ та залежали від T_s . Як видно з рис. 3.14 б E_g оксиду цинку при підвищенні температури нанесення плівок спочатку зменшується, а потім збільшується. Така складна поведінка ширини ЗЗ напівпровідника може бути обумовлена збільшенням розміру зерен у плівках та покращенням їх структурної якості при збільшенні T_s . Добре відомо [120], що у нанокристалічних плівках ($D_c < 100$ нм) ширина ЗЗ визначається квантовими ефектами, які приводять до її збільшення порівняно з масивним монокристалічним матеріалом. У міру збільшення розміру зерна квантові ефекти поступово зникають. В той же час внаслідок того, що дрібнокристалічні плівки містять велику кількість структурних дефектів (в

першу чергу дислокацій), які вносять локальні деформації у кристалічну ґратку матеріалу, його усереднена ширина ЗЗ стає меншою ніж у масивного [29]. Нарешті при достатньо високих температурах підкладки утворюються шари з достатньо великим розміром зерна та малою концентрацією структурних дефектів, як результат ширина ЗЗ напівпровідника наближується до масивного. Такі ж тенденції зміни E_g матеріалу від температури отримання спостерігалися авторами [121].

3.4 Спектри раманівського та ІЧ Фур'є розсіювання плівок ZnO

Раманівська спектроскопія є однією з потужних методик вивчення хімічного складу та якості кристалічної структури напівпровідникових сполук. Раманівські спектри від плівок ZnO, виміряні в частотному інтервалі (90-800) cm^{-1} , представлені на рис. 3.15. На спектрах спостерігається ряд ліній різної інтенсивності на частотах (95-98) cm^{-1} , (333-336) cm^{-1} , 415 cm^{-1} , (439-442) cm^{-1} , 572 cm^{-1} та (578-587) cm^{-1} . За літературними даними ці лінії були інтерпретовані нами як $E_2^{low}(Zn)$ [46, 122], $E_2^{high}-E_2^{low}$ [123], $E_I(TO)$ [46], $E_2^{high}(O)$ [46, 122, 123], $A_I(LO)$ [46] та $E_I(LO)$ [46, 123] фононні моди. На рис. 3.15 можна спостерігати два інтенсивні піки, які відповідають моді E_2 : пік E_2^{high} , який відноситься до аніонів кисню, локалізований при частоті (439-442) cm^{-1} та пік E_2^{low} , що відповідає катіонам цинку, він знаходиться при частоті (95-98) cm^{-1} . Відомо [124], що в плівках ZnO їх кристалічна якість має безпосередній вплив на інтенсивність моди E_2 . Крім того, пік $E_2^{high}(O)$ дуже чутливий до присутності внутрішніх дефектів матеріалу. Відхилення значення частоти піку $E_2^{high}(O)$ від значення характерного для масивного матеріалу (437 cm^{-1}), що спостерігалось нами у низкотемпературних конденсатах, свідчить про наявність у матеріалі досить високого рівня мікронапружень (σ) та густини протяжних дефектів (дислокацій) кристалічної ґратки (ρ). Слід відмітити, що при збільшенні температури підкладки, позиція піку $E_2^{high}(O)$ зміщується від значень 442 cm^{-1} до значень

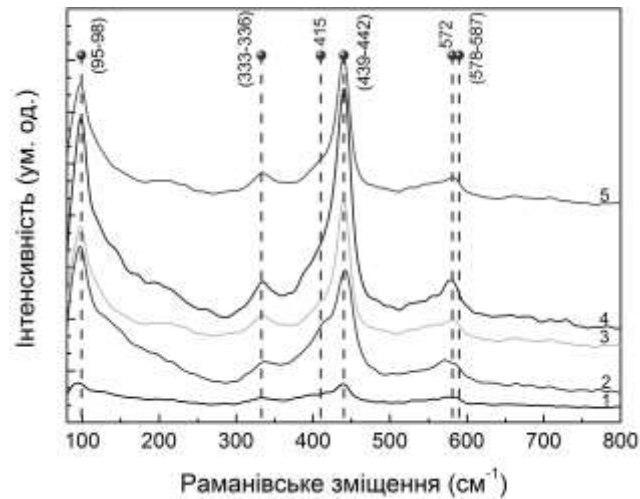


Рисунок 3.15. Раманівські спектри від плівок ZnO нанесених при різних температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5)

характерних для масивного матеріалу – 439 cm^{-1} , що свідчить про зменшення рівня σ та ρ . Ці висновки підтверджені нами розрахунками, що ґрунтуються на аналізі дифрактограм.

ІЧ Фур'є спектроскопія є додатковим до рентгенодифрактометричного аналізу та раманівської спектроскопії методом, який дозволяє отримати інформацію про елементний склад дослідженого матеріалу, та його забруднення залишками прекурсорів. Частоти, на яких відбувається поглинання або пропускання світла в плівках дають можливість визначити функціональні зв'язки між хімічними елементами, які входять до складу досліджених зразків. При цьому чутливість методу є дуже високою і сягає точності визначення хвильових чисел (до 10^{-4} cm^{-1}), що на порядок вище ніж у найточніших дифракційних приладах. Особливого поширення даний метод набув для дослідження матеріалів, отриманих хімічними методами, які, як правило, передбачають використання органічних сполук, і їх індефікація є важливою задачею досліджень. Крім того, ІЧ Фур'є спектроскопія характеризується малим часом реєстрації спектру та можливістю покращення відношення сигнал/шум.

На рис. 3.16 представлені ІЧ Фур'є спектри відбивання від плівок ZnO, які були нанесені при різних температурах підкладки. Незважаючи на те, що тонкі шари були осаджені у повітрі хімічним методом, отримані спектри відбиття є досить «чистими». При низьких частотах (460-475) cm^{-1} на спектрах спостерігався мінімум, який згідно до літературних даних [125] відповідає вібраційній моді Zn-O. Слід відмітити, що спектри отримані від плівок, нанесених у всьому діапазоні температур підкладки, містять вібраційну моду C-Cl [125].

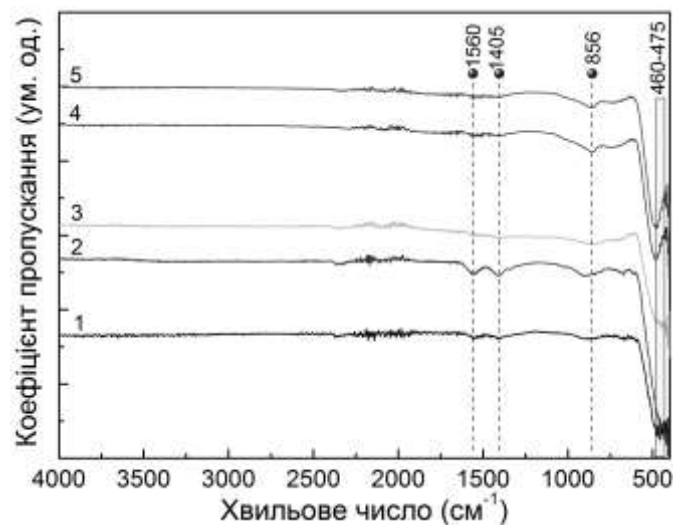


Рисунок 3.16 – ІЧ Фур'є спектри від плівок ZnO, нанесених при різних температурах підкладки T_s , К: 473 (1), 523 (2), 573 (3), 623 (4), 673 (5)

Поява такого зв'язку може бути пояснена тим, що на етапі підготовки прекурсору для диспергування початкового розчину додавалась кислота HCl. Сліди кислоти і фіксуються у плівках. На спектрах від плівок ZnO, нанесених при $T_s < 573$ К, також наявні піки на частотах 1405 cm^{-1} та 1560 cm^{-1} , вони були нами інтерпретовані як симетричні і асиметричні вібраційні моди C-O [125]. Відсутність таких зв'язків у зразках, отриманих при $T_s > 573$ К, свідчить про повну декомпозицію прекурсору біля поверхні підкладки при цих температурах. Це виключає ймовірність адсорбції елементів ацетатної групи на поверхні плівок ZnO в процесі піролізу, і приводить до утворення

однофазних полікристалічних зразків оксиду цинку. Крім того, відсутність на спектрах мінімумів, які відповідають вібраційній моді О-Н, вказує на низький рівень цієї домішки і, як наслідок, високу хімічну чистоту досліджених плівок.

3.5 Структурні, оптичні та сенсорні властивості плівок ZnO отриманих методом хімічного осадження

Морфологія поверхні плівок ZnO, отриманих методом хімічного осадження показана на рис. 3.17. Зразки, отримані методом хімічного осадження складаються з шестикутних стрижнів, які мають різний кут нахилу до поверхні підкладки. При цьому зі збільшенням часу осадження від 60 (рис. 3.17 а) до 120 (рис. 1 б) хвилин збільшується товщина (від 0,2 – 0,8 мкм до 1,0 – 1,9 мкм) стрижнів, а також спостерігається зарощування проміжків між стрижнями тонкими пластинчастими кристалітами, що приводить до утворення більш суцільних плівок. Зразки, отримані методом магнетронного розпилення з подальшим окисленням, також мають розвинену поверхню. При потужності розряду магнетронного розпилювача 15 Вт формувалася пориста структура, що складається з пов'язаних між собою частинок (рис. 3.17 с). З підвищенням потужності розряду до 30 Вт відбувалося утворення структури що складається з нанониток діаметром 100 - 300 нм (рис. 3.17 d).

Фазовий аналіз показав, що всі отримані зразки складаються з оксиду цинку (рис. 3.18) гексагональної модифікації. Однак, на дифрактограмах від зразків отриманих хімічним методом присутні піки малої інтенсивності від сторонньої фази, які були ідентифіковані нами як відбиття від кристалографічних площин сполуки (311), (020), (021) $H_{12}N_2O_{16}Zn_5$ [126]. Наявність зазначеної фази є наслідком вбудовування в конденсат домішок з прекурсорів під час хімічної реакції.

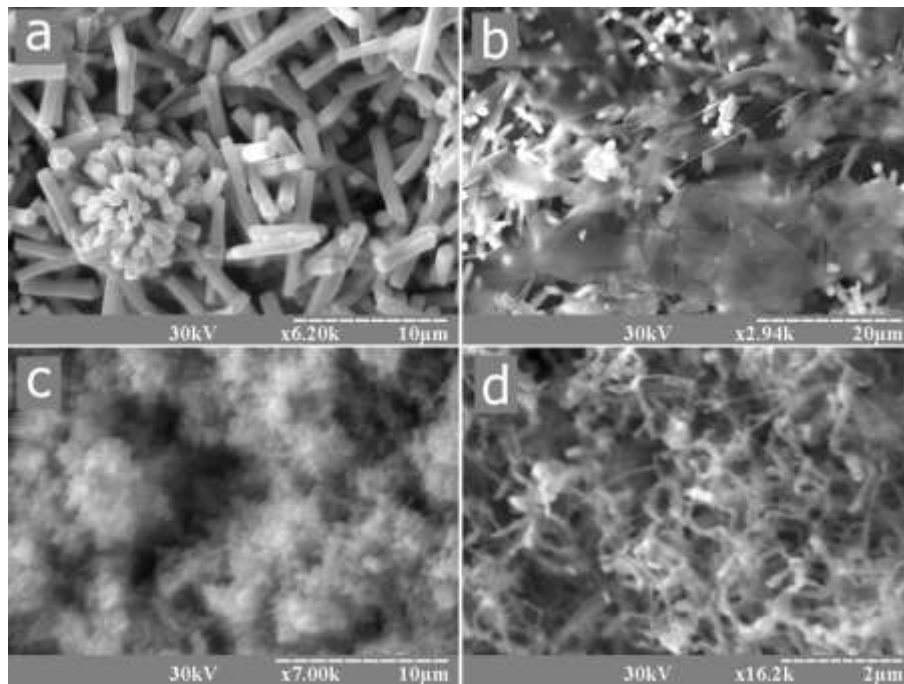


Рисунок 3.17 - Зображення поверхні плівок ZnO отриманих з розчину нітрату цинку при тривалості $\tau = 60$ хв. (а), 120 хв (b) та отримані магнетронним розпиленням при потужності розряду 15 Вт (c), 30 Вт (d)

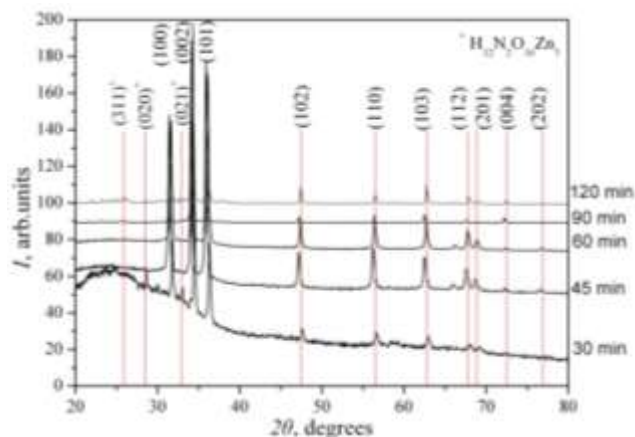


Рисунок 3.18 - Дифрактограми від плівок, осаджених з розчину нітрату цинку при різній тривалості нанесення

Було встановлено, що вимірювання сенсорних властивостей «свіжих» зразків, отриманих хімічним методом, виявилося неможливим. Це пов'язано з тим, що при незмінних зовнішніх умовах, напруга, яка подається на зразки, постійно змінювалася. На нашу думку, причиною цього є наявність в матеріалі залишкових домішок зареєстрованих дифрактометрично. Відпал

зразків при температурі 773 К на повітрі протягом 1 години приводить до усунення нестабільності струму, і зникнення піків сторонньої фази на рентгенограмах від плівок.

Дослідження сенсорних властивостей показало, що зі збільшенням концентрації суміші пропану - бутану в повітрі збільшується струм, який проходить через зразок (рис. 3.19). Чутливість зразків до наявності газу визначалася нами як відношення струму, що протікає через зразок в атмосфері повітря із заданою концентрацією суміші до струму, що проходить через зразок в атмосфері чистого повітря (I_{LPG} / I_{air}). Характер зміни струму після напуску газової суміші у всіх зразків був дуже схожим. Встановлення струму до постійного значення відбувалося за період часу близько 10 хвилин (рис. 3.19).

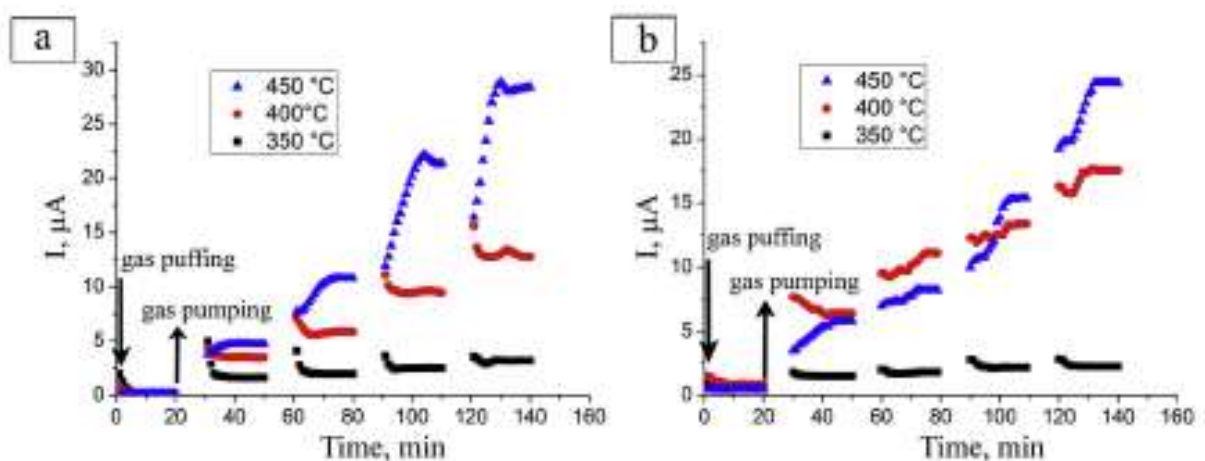


Рисунок 3.19 - Динамічна відповідь при різних значеннях температури зразків Ph30 (a) та Ch60 (b) під час нагрівання та відкачування повітря, що містить різні концентрації LPG (0%, 0,2%, 0,5%, 0,7%).

Вимірювання чутливості зразків проводилися в діапазоні температур від 573 К до 723 К з кроком 50 К. При цьому було встановлено, що незалежно від методу отримання їх сенсорні властивості практично не виявлялися при температурі 573 К (рис. 3.20). При підвищенні температури вимірювань до 623 К чутливість зразків збільшується до практично

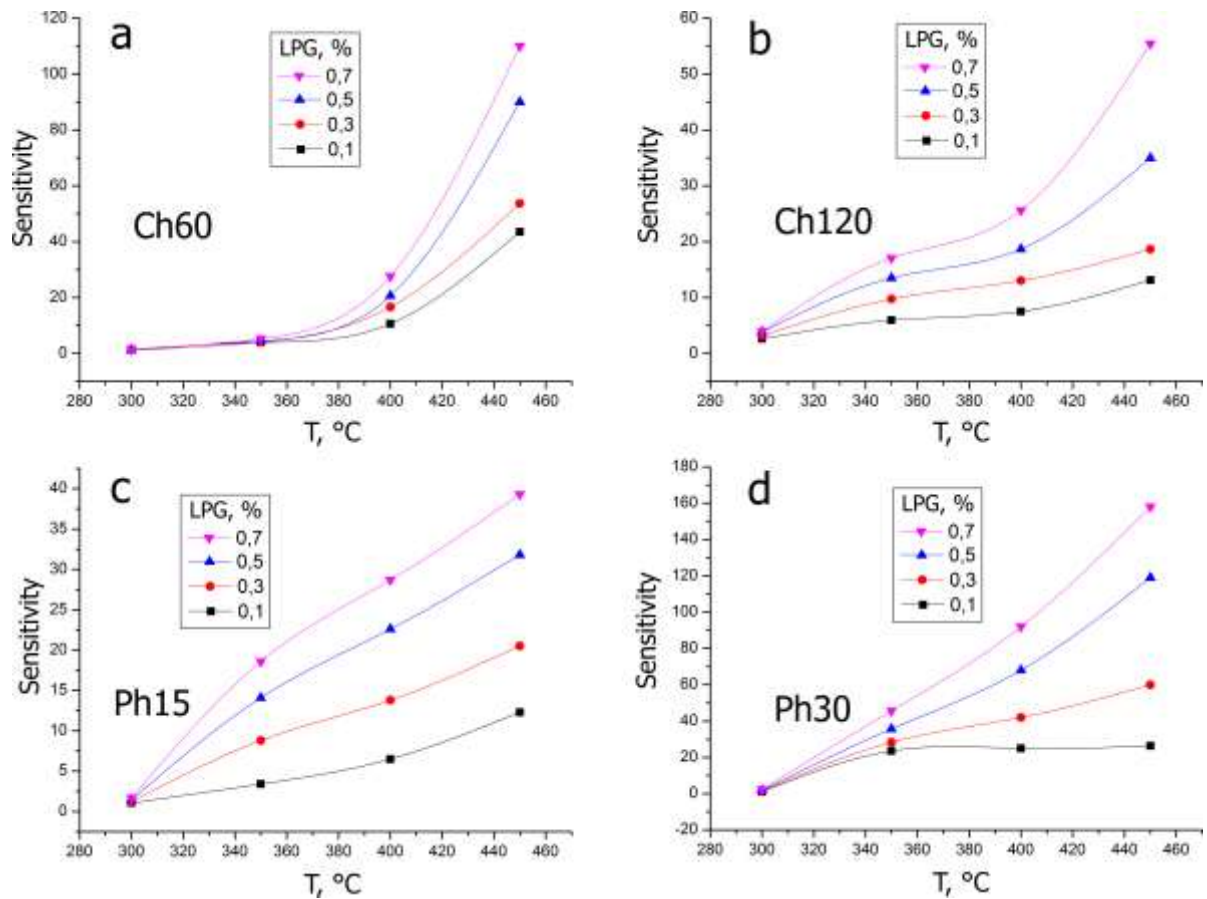


Рисунок 3.20 – Зміна чутливості зразків до газової суміші в залежності від температури вимірювання

значущих величин. Збільшення сенсорної чутливості продовжується і при більш високих температурах вимірювання, аж до 723 К. Таким чином, на отриманих нами графіках зміни чутливості зразків від температури відсутні максимуми, що відрізняє їх від відомих раніше для сенсорів LPG на основі ZnO [127, 128]. Відомо, що такі сенсори мають максимум чутливості в діапазоні температур вимірювання 473 - 673 К.

Тенденція монотонного збільшення сенсорної чутливості до газової суміші спостерігається для всіх зразків, що на перший погляд виключає вплив методу отримання. Однак слід зазначити одну важливу особливість - всі вивчені зразки піддавалися відпалу: Ch60, Ch120 - витримувалися при 773 К з метою видалення залишкових забруднень, а Ph15, Ph30 - витримувалися при 673 К в процесі окислення вихідного цинку. Як відомо, відпал може

істотно змінювати структурно-фазовий стан, морфологію поверхні, дефектну структуру плівок ZnO [129]. Тому монотонний характер функції чутливості до LPG від температури, що спостерігається для всіх зразків, може бути викликаний їх відпалом і відповідною зміною ансамблю дефектів в отриманих зразках. Дане припущення вимагає додаткових досліджень.

Якщо розташувати зразки за зростанням їх чутливості до дії LPG, то вийде наступна картина: Ph15 → Ch120 → Ch60 → Ph30. Результат виявився цілком очікуваним, виходячи з морфології конденсатів. Найбільше значення чутливості отримано для зразка Ph30, що складається з тонких ниток ZnO і має відповідно найбільше відношення площі поверхні до об'єму. Зразок Ch60 має структурні елементи більшого розміру, чим обумовлюється його більш низька чутливість до газової атмосфери.

3.6 Структурні та оптичні властивості плівок ZnO, легованих оловом

3.6.1 Структурні дослідження плівок ZnO:Sn

Морфологія поверхні, структурні, оптичні властивості та стехіометрія плівок цинк станат визначаються фізико-технологічними режимами їх нанесення [130]. Найбільш важливими з цих параметрів є: швидкість розпилення прекурсору, тривалість осадження та температура підкладки. Нами вивчався вплив останньої величини на властивості тонких шарів.

У результаті дослідження морфології поверхні та перерізу плівок (рис. 3.21, а-е) було встановлено, що шари мають полікристалічну структуру з розміром зерна що не перевищував 300-400 нм, а їх ріст відбувається пошарово. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів в зразках збільшується. На поверхні плівок спостерігаються фігури росту, які у ряді випадків мають шестикутну форму (рис. 3.21, а-с). Товщина плівок ZTO змінюється в інтервалі $d = 177-1603$ нм (рис. 3.21, е-ф). Як видно з рисунків g-h

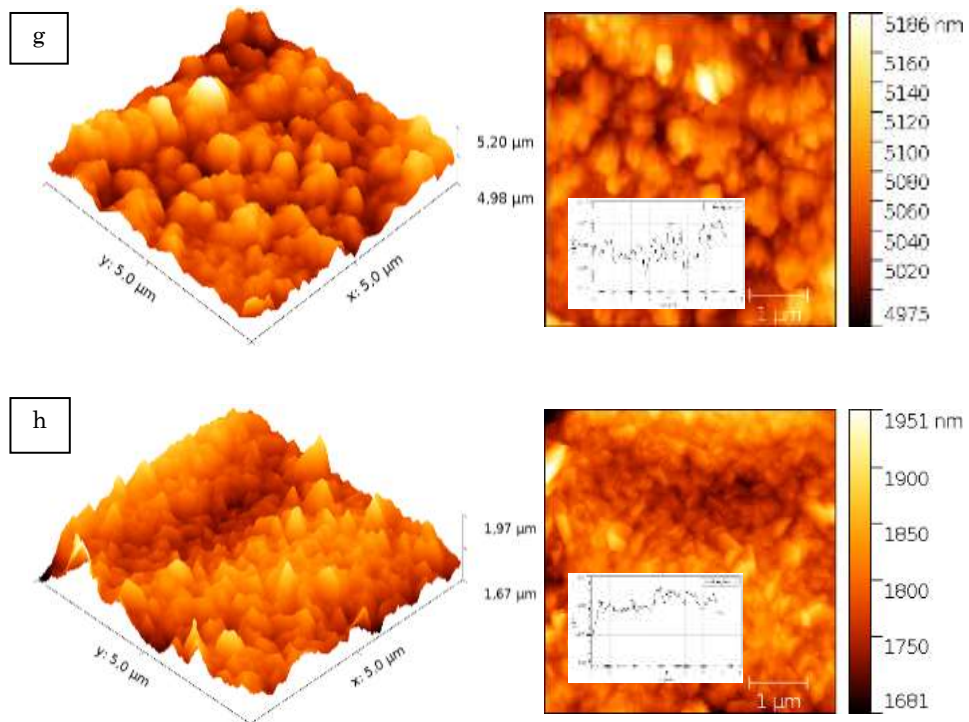
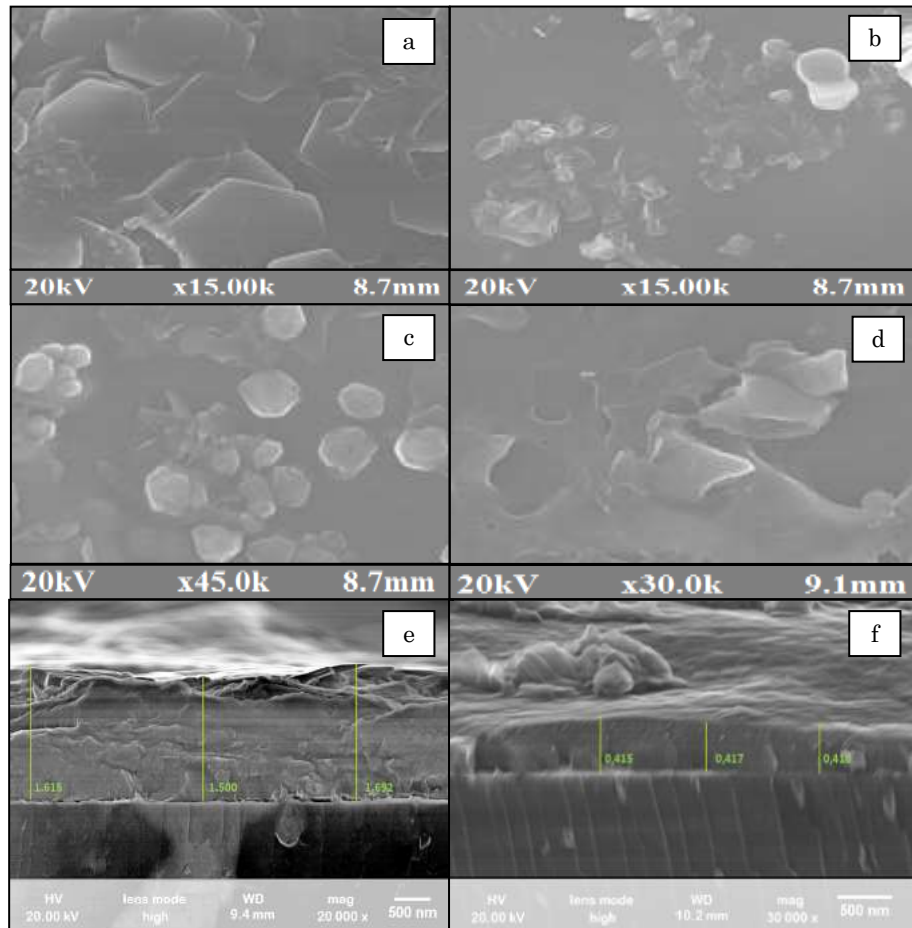


Рисунок 3.21 – Електронно мікроскопічні знімки поверхні (a-d), фрактограми (e-f) та атомно-силові зображення (g, h) плівок ZTO, отриманих при T_s , К: 523 (a), (e), (g); 573 (b), (f); 623 (c), (h); 673 (d)

морфологія поверхні плівок і їх шорсткість теж визначаються температурою підкладки.

Типові характеристичні спектри від досліджених плівок та підкладки на якій вони отримувалися наведені на рис 3.22. Як видно з рисунку, на спектрах наряду з лініями, які належать матеріалу плівок, спостерігаються піки від елементів, що присутні у підкладці.

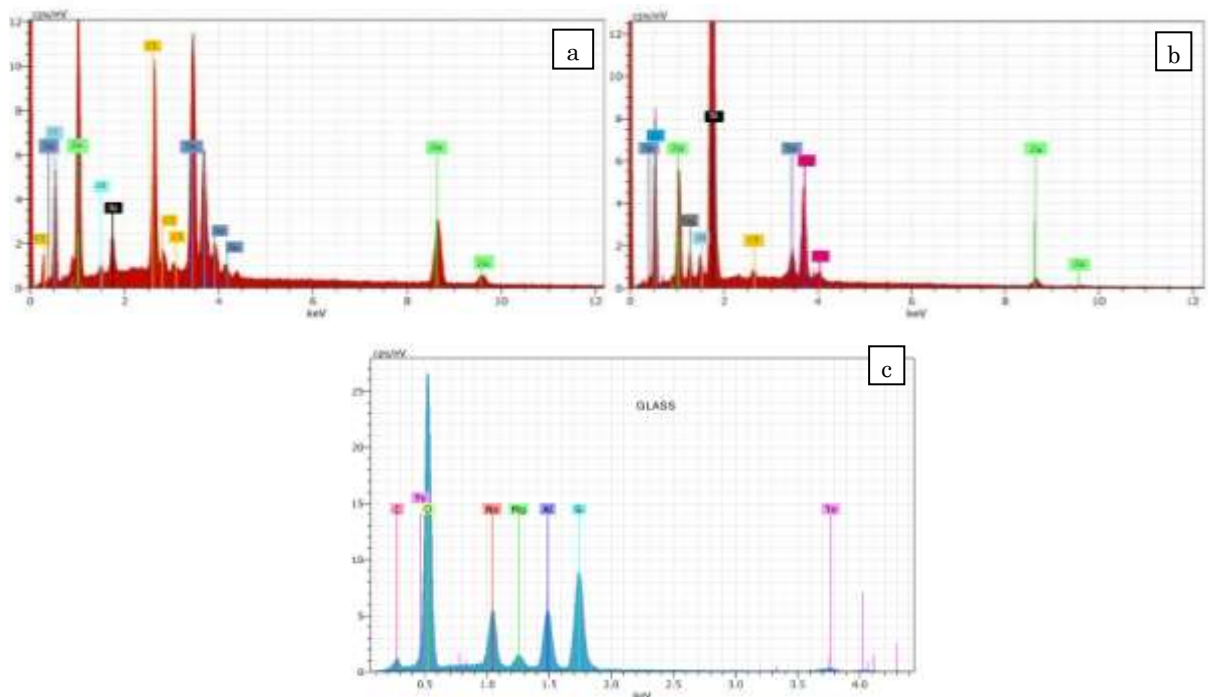


Рисунок 3.22 — Типові EDAX спектри від плівок, отриманих при T_s , К: 523 (a), 623 (b) та підкладки зі скла (c)

Одержані спектри у подальшому були використані нами для визначення атомних концентрацій компонентів у плівках та їх відношення. Вимірювання проводилися у 3 точках зразка, а потім їх результати усереднювалися. Сканування поверхні плівок показало, що вони є однорідними за складом по всій площі.

Для оцінювання складу плівок використовувалося відношення атомних концентрацій елементів C_{Zn}/C_{Sn} , C_{Zn}/C_O та C_{Zn+Sn}/C_O , які наведені в таблиці 3.3. Як видно з таблиці, відношення концентрації цинку до концентрації олова у

Таблиця 3.3 – Елементний склад плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки

T, К	Відношення атомних концентрацій			
	C_{Zn}/C_{Sn}	C_O/C_{Zn}	C_O/C_{Sn}	C_O/C_{Zn+Sn}
Довідникове	2	2	4	1,33
523	2,57	6,66	16,66	4,76
573	1,98	33,33	100	25
623	1,93	33,33	50	20
673	0,99	100	100	50
723	1,28	50	100	20

шарах, отриманих при температурі 573-623 К ($C_{Zn}/C_{Sn}= 1,93-1,98$), близьке до теоретичного (2). Одночасно відношення концентрації кисню до концентрації металів C_O/C_{Zn+Sn} суттєво перевищує теоретичне значення. Це може бути обумовлено двома причинами: або плівки дійсно перенасичені киснем або враховується кисень який знаходиться у підкладці, оскільки досліджені зразки були досить тонкими. Нажаль, визначити приналежність кисню нам не вдалося.

На рис. 3.23 представлені дифрактограми від плівок ZTO, нанесених на підкладки при різних температурах осадження. Як видно з рисунку, на дифрактограмах від плівок домінує лінія на кутах $(28,05-28,50)^\circ$. Також присутні менш інтенсивні лінії на кутах $(47,15-47,50)^\circ$ та $(55,55-56,45)^\circ$. Характер піків на дифрактограмах свідчить, що плівки станат цинку мають полікристалічну структуру. Нажаль, аналіз рентгенограм був проведений частково. Це пов'язано з відсутністю необхідної кількості дифракційних ліній для такого аналізу на дифрактограмах.

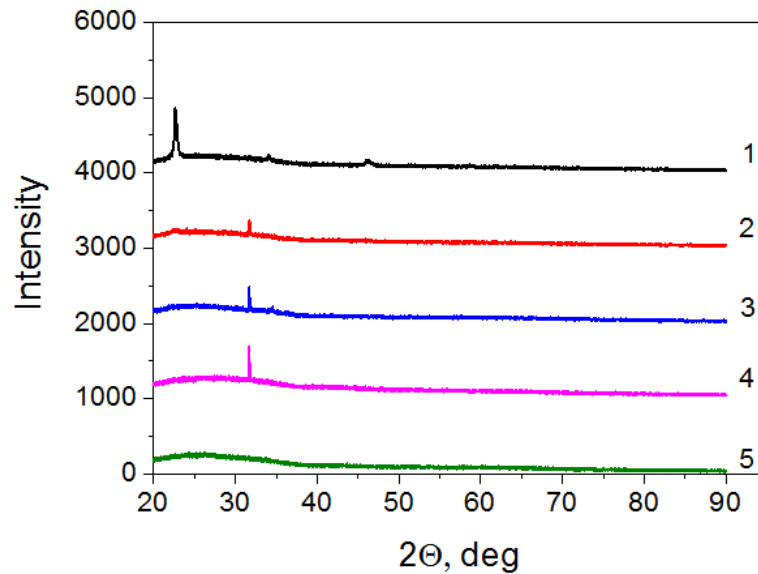


Рисунок 3.23 - Дифрактограми від зразків, отриманих при T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

3.6.2 Оптичні властивості плівок ZnO:Sn

Легування плівок ZnO атомами олова при малих концентраціях домішки приводить до утворення твердих розчинів заміщення, при більш високих концентраціях виникають сполуки $ZnSnO_3$, Zn_2SnO_4 (ZTO) [131, 132]. Трикомпонентні оксидні сполуки ($A^{II}BO^{IV}$) мають *n*-тип провідності, хорошу провідність, обумовлену високою концентрацією вільних носіїв заряду, та гарні оптичні властивості. Це обумовлює широке коло їх застосувань для створення газових детекторів, детекторів вологості, матеріалів контактів літій-іонних батарей, фотокаталізаторів тощо [131–133]. На відміну від бінарних оксидів металів, ці сполуки є хімічно стабільними [131, 132]. Трикомпонентні оксиди не містять рідкісних і екологічно небезпечних металів, елементи, що входять до її складу, широко поширені у земній корі, а вартість їх видобутку невисока. Саме тому вони є перспективним матеріалом прозорої електроніки, оптоелектроніки, сенсорики та геліоенергетики.

Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки, наведені на рис. 3.24. Як видно з рисунку, досліджені двошарові структури скло – плівка, де шари напівпровідника нанесені при температурах $T_s = (523 - 723)$ К, характеризуються досить малим коефіцієнтом відбиття, який складає 6,7-14,4 % (рис. 3.24, а). Встановлено, що він зростає при зменшенні T_s . Це обумовлено слабо вираженим рельєфом поверхні високотемпературних шарів.

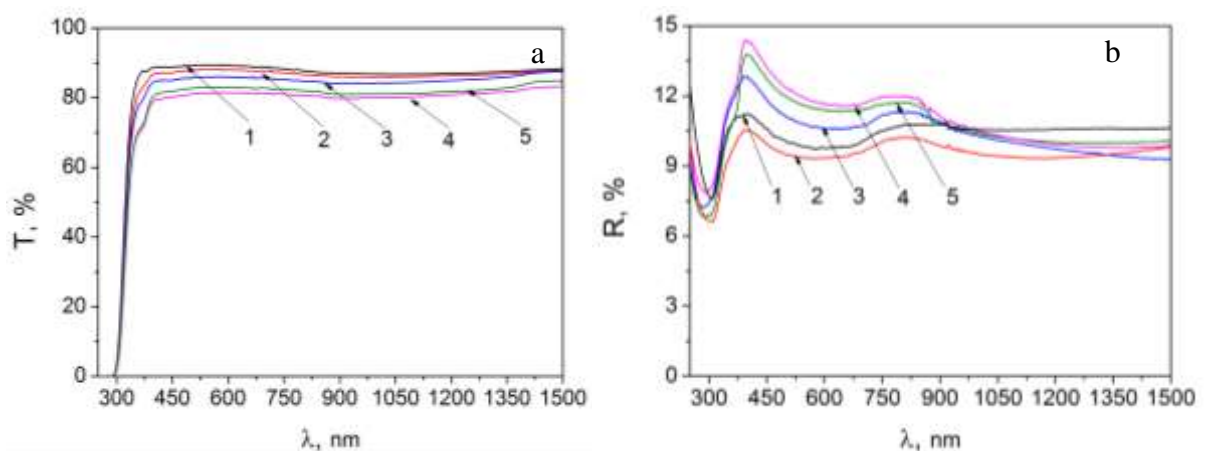


Рисунок 3.24 - Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання (а) та відбивання (б) плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки, T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

Спектри пропускання тонких шарів ZTO, отриманих при різних температурних режимах, наведені на рис. 3.24, б. Як видно з рисунку, при довжині хвилі випромінювання більшій 390 нм (енергіях, менших E_g матеріалу), відбувається різке зростання коефіцієнту пропускання плівок. У інтервалі довжини хвилі $\lambda = 400-1500$ нм він складає $T = 78-89\%$.

Аналіз залежностей $T(\lambda)$ показує, що при збільшенні температури підкладки коефіцієнт пропускання плівок ZTO зменшується. Мінімальний коефіцієнт пропускання мають шари, отримані при $T_s = 250$ °С. Різниця значень коефіцієнтів пропускання плівок, отриманих при різних

температурах, обумовлена їх різним фазовим складом, особливостями структури та субструктури. Найбільш високі значення T мають високотемпературні плівки, для яких була характерною знижена концентрація структурних дефектів, таких як дислокації та границі зерен.

Для прямозонних матеріалів, яким є ZTO ($m = 1/2$), було визначено оптичну ширину $3E_g$ напівпровідника. Її було знайдено шляхом екстраполяція лінійної частини графіка $(\alpha h\nu)^2$ на вісь енергій (рис. 3.25). Крім того були проаналізована можливість різних переходів, що дозволені або заборонені правилами відбору. Однак лінійні ділянки були виявлені саме на кривих $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ характерних для дозволених прямих переходів. Екстраполяція лінійних ділянок дозволила отримати наступні значення оптичної ширини забороненої зони матеріалу $E_g = (4,05-4,20)$ еВ. Ці значення є дещо більшими ніж спостерігалися у монокристалічному ZTO ($E_g = 3,6$ еВ), ZnO ($E_g = 3,37$ еВ) та SnO₂ ($E_g = 3.54$ еВ), але добре корелюють зі значеннями отриманими для плівок нанесених методом магнетронного розпилення та відпалених при 1023 К ($E_g = 4.1$ еВ). У подальшому нами було побудовано залежність ширини забороненої зони сполуки від температури підкладки. (вставка на рис. 3.25). З даного рисунку видно, що ширина забороненої зони напівпровідника зменшується при підвищенні температури осадження шарів. Аналогічна залежність раніше спостерігалася нами у плівках сполук A₂B₆ та була пов'язана з покращенням їх структурних характеристик [134].

З спектральні залежності коефіцієнтів відбивання $R(\lambda)$ та пропускання $T(\lambda)$ з використанням виразів (1) отримано значення коефіцієнтів екстинкції k та заломлення середовища n при різних λ , які наведені на рис. 3.26. З рисунку видно, що коефіцієнт екстинкції (рис. 3.26 а) зменшується зі збільшенням довжини хвилі випромінювання, крім цього його значення збільшується зі збільшенням температури нанесення зразків T_s . При довжині хвилі $\lambda > 380$ нм, що відповідає червоній межі фотоефекту, затухання падаючого світла майже не відбувається ($k \rightarrow 0$).

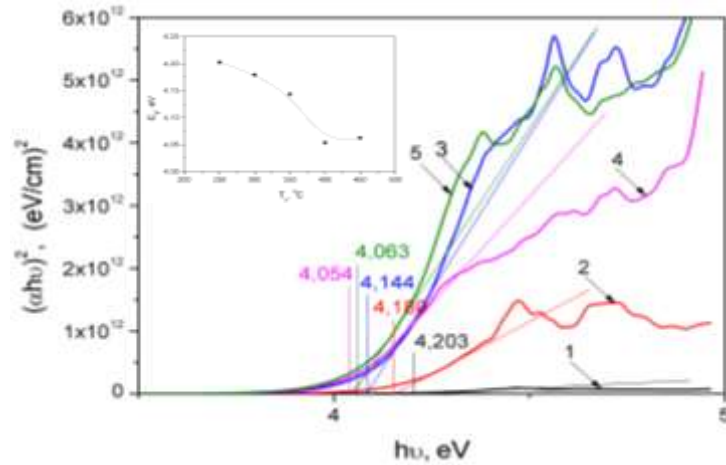


Рисунок 3.25 – $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ залежності плівок, отриманих при різних температурах підкладки T_s , та залежність оптичної ширини забороненої зони матеріалу від температури підкладки T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

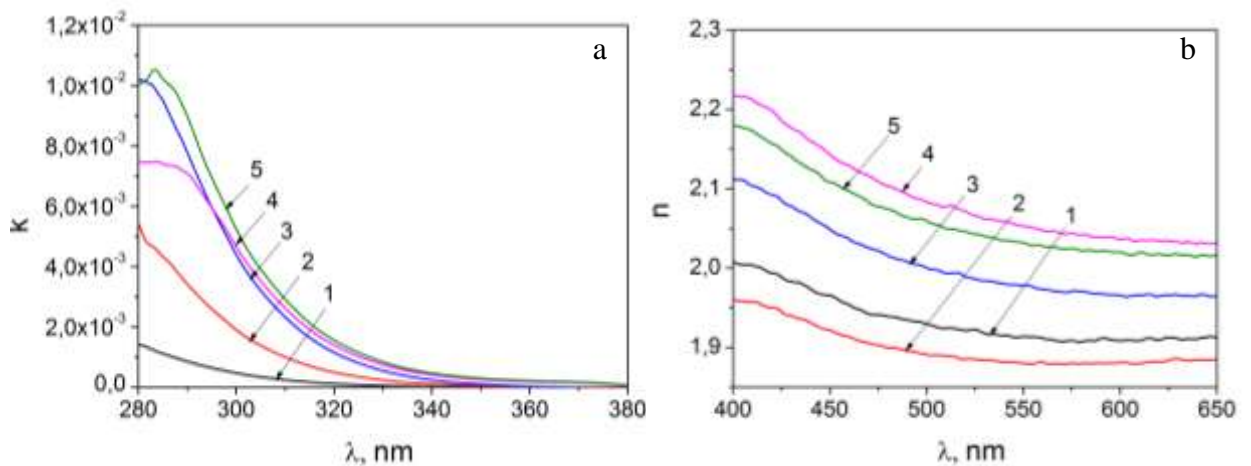


Рисунок 3.26 - Спектральні залежності коефіцієнтів екстинкції k (а) та заломлення n (б) плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

Залежність коефіцієнту заломлення n середовища від λ носить спадаючий характер в діапазоні довжини хвилі $\lambda = 400-650$ нм (рис. 3.26 б). Такий інтервал довжин хвиль відповідає області низького поглинання світла. Значення n при $\lambda = 400$ нм змінюється від 2,23 до 1,96, що добре узгоджується з літературними даними [135].

Із значень коефіцієнтів заломлення та екстинкції, з використанням співвідношень (2.12), нами були знайдені реальна ε_1 та уявна ε_2 частини оптичної діелектричної сталої плівок. Спектральні залежності цих параметрів представлені на рис. 3.27. Отримані криві є тотожними за характером до раніше наведених спектрів k та n .

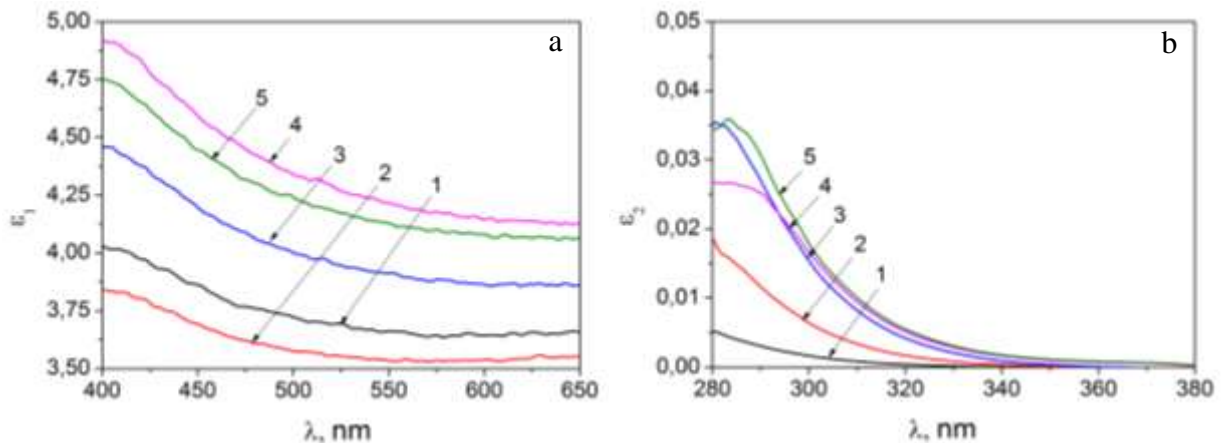


Рисунок 3.27 - Спектральні залежності реальної ε_1 (a) та уявної ε_2 (b) частини оптичної діелектричної сталої плівок, отриманих при різних температурах підкладки, T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

Підкреслимо, що уявна частина діелектричної сталої матеріалу ε_2 меншою майже на два порядки від її реальної частини ε_1 . При довжині хвилі $\lambda = 400$ нм значення реальної частини оптичної діелектричної сталої сполуки для різних зразків лежать в інтервалі $\varepsilon_1 = 4,8-3,8$, уявної в інтервалі $\varepsilon_2 = 0,019-0,051$ ($\lambda = 290$ нм).

Завдяки знайденим значенням ε_1 та ε_2 було побудовано спектральні залежності фактору розсіювання матеріалу за співвідношенням (2.13). З рис. 3.28 видно, що зі збільшенням частоти (енергії падаючих фотонів) значення $\tan \delta$ також збільшується. Більше того, чим вища температура підкладки, при якій отримані зразки, тим більшим є коефіцієнт розсіювання світла.

З використанням значень коефіцієнтів поглинання речовини (яке визначалося аналогічно описаному у [80]), були побудовані спектральні

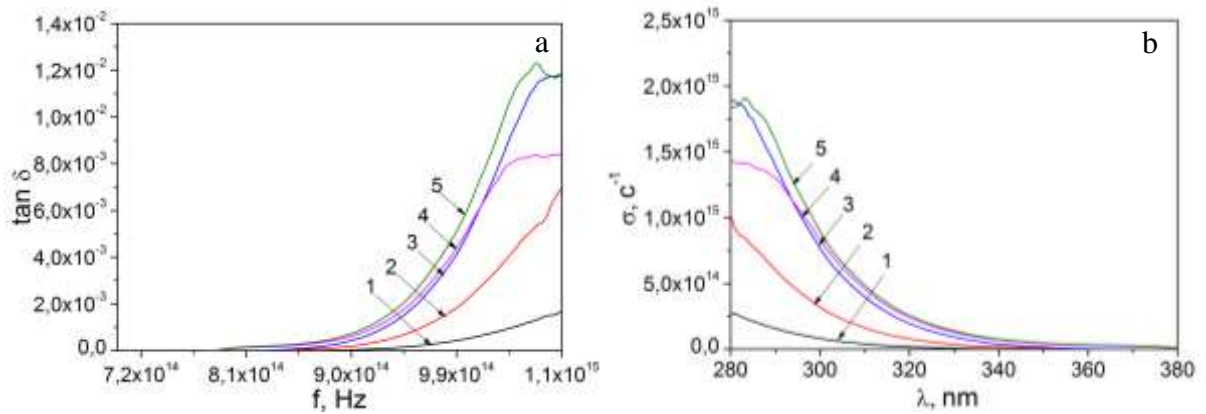


Рисунок 3.28 - Спектральні залежності фактору розсіювання (а) та оптичної провідності (б) плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

залежності коефіцієнтів оптичної провідності (σ) плівок станату цинку. Вираз для визначення σ має вигляд [81]:

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi}, \quad (3.1)$$

де σ – оптична провідність тонких плівок;

α – коефіцієнт поглинання матеріалу;

c – швидкість світла у вакуумі.

Відповідні результати наведені на рис. 3.28 б. З цих залежностей видно, що в області низького поглинання значення σ зменшуються зі зростанням λ . Крім цього виявлено, що оптична провідність зразків збільшується зі зростанням T_s , при цьому максимальне значення цієї величини дорівнює $1,9 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$.

Відомо [81], що реальну частину діелектричної проникності можна представити у вигляді:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - B\lambda^2, \quad (3.2)$$

де $B = \frac{e^2 N}{4\pi^2 c^2 \varepsilon_0 m^*}$; тут e – заряд електрона;

N – концентрація вільних носіїв заряду;

ε_∞ – високочастотна діелектрична стала матеріалу;

ε_0 – електрична стала;

m^* – ефективна маса електрону.

Лінеаризація наведеної залежності у координатах $\varepsilon_1 = n^2$ від λ^2 дозволяє за перетином прямої з віссю ординат знайти значення ε_∞ , а за кутом її нахилу до осі абсцис значення B . Оскільки єдиною невідомою у виразі, що описує параметр B , є відношення концентрації вільних носіїв заряду N до ефективної маси m^* носіїв заряду у матеріалі, легко знайти цю величину.

На побудованих залежностях ε_1 від λ^2 (рис. 3.29) дійсно виявляються лінійні ділянки в області $2,55 \cdot 10^5 < \lambda^2 < 4,25 \cdot 10^5 \text{ nm}^2$. Кут нахилу, проведеною у цій області прямої до осі абсцис, дозволив визначити відношення N/m^* , а точка перетину з віссю ординат – значення ε_∞ (див. табл. 3.4).

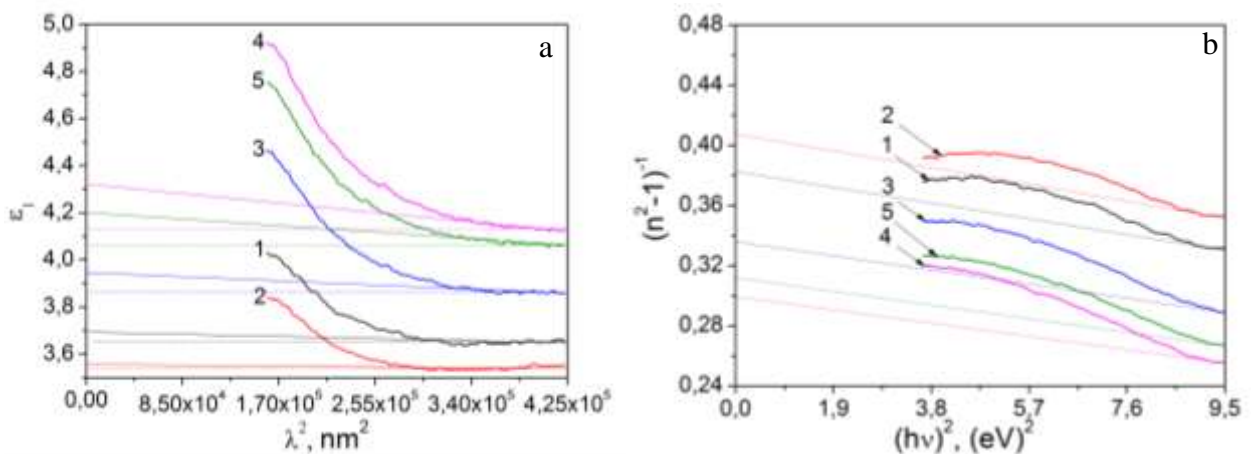


Рисунок 3.29 - Залежність ε_1 від λ^2 (а) та $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ (б) для плівок ZTO, отриманих при різних температурах підкладки, T_s , К: 523 (1), 573 (2), 623 (3), 673 (4), 723 (5)

Таблиця 3.4 – Значення E_o та E_d для тонких плівок ZTO

T_s , К	N/m^* , m^{-3}	ϵ_∞	E_o , eВ	E_d , eВ	E_g , eВ	E_g^{opt} , eВ [80]
523	$2,45 \cdot 10^{37}$	3,65	8,44	975,26	4,22	4,21
573	$9,93 \cdot 10^{36}$	3,54	8,39	846,70	4,19	4,18
623	$6,03 \cdot 10^{37}$	3,86	8,23	1206,73	4,11	4,15
673	$1,27 \cdot 10^{38}$	4,13	8,13	1477,79	4,06	4,05
723	$8,94 \cdot 10^{37}$	4,06	8,12	1353,28	4,05	4,04

Використовуючи, для опису високочастотних діелектричних характеристик сполуки, математичну модель гармонічних осциляторів [136], можна визначити параметри цих осциляторів. Нижче наведена залежність між коефіцієнтом заломлення середовища і енергією гармонічного осцилятора:

$$n^2(h\nu) = 1 + \frac{E_d \cdot E_o}{E_o^2 - (h\nu)^2}, \quad (3.3)$$

де E_d – дисперсійна енергія, що характеризує середню енергію міжзонних оптичних переходів;

E_o – ефективна енергія дисперсії осцилятора.

Лінеаризація співвідношення (3.3) дозволяє знайти дисперсійні енергії матеріалу E_o та E_d . Для цього було побудовано експериментальні залежності $(n^2 - 1)^{-1}$ від $(h\nu)^2$ (рис. 3.29). Значення $(E_o E_d)^{-1}$ та кут нахилу E_o/E_d визначалися шляхом екстраполяції лінійних ділянок отриманих кривих.

Енергія осцилятора E_o пов'язана з середнім значенням оптичної ширини забороненої зони матеріалу (E_g), в моделі Wemple-Didomenico [136]. Таким чином, з використанням параметру E_o можна знайти цю величину:

$$E_g = \frac{E_0}{2}, \quad (3.4)$$

У табл. 3.4 зведені розраховані енергетичні параметри, що отримані для досліджених плівок станату цинку. Результати визначення ширини забороненої зони матеріалу двома незалежними методами (із залежностей $(ah\nu)^2 - h\nu$ [80] та за моделлю Wemple-Didomenico) добре корелюють між собою. Встановлено, що дисперсійна енергія осциляторів стрімко зростає зі збільшенням температури підкладки. Протилежним чином веде себе ефективна енергія дисперсії – зменшується зі зростанням T_s .

Розрахунок значень ε_∞ , проведений раніше, дає можливість оцінити час діелектричної релаксації носіїв у матеріалі та побудувати його спектральні залежності [81]:

$$\tau = \frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_1}{\omega\varepsilon_2}, \quad (3.5)$$

де ω – циклічна частота.

Типові залежності τ від енергії падаючих квантів світла для зразків, отриманих при температурах $T_s = 523$ К та 623 К наведені на рис. 3.30. Видно, що чим вище температура підкладки, тим більше значення τ у зразках. Таким чином, в результаті проведених досліджень плівок ZTO, нанесених методом спреї-піролізу, вперше було визначено ряд оптичних констант матеріалу, які можуть бути використані при розробці цілого ряду приладів оптоелектроніки.

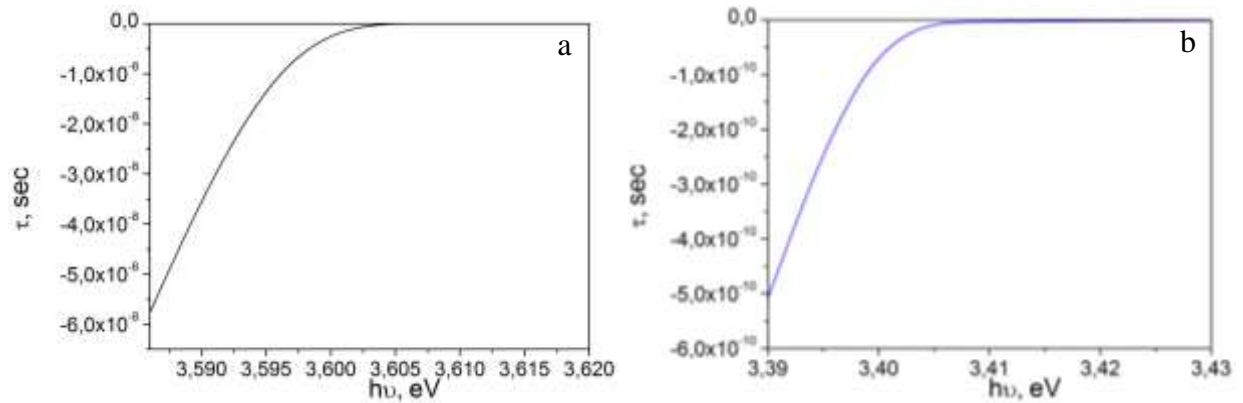


Рисунок 3.30 - Залежність τ від $h\nu$ плівок ZTO, отриманих при температурі підкладки $T_s = 523$ К (а) та 623 К (б)

3.7 Оптимізація функціональних шарів фотоелектричних перетворювачів на основі гетеропереходів $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ та $n\text{-ZnMgO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$

3.7.1 Особливості ФЕП на основі гетеропереходів $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ та $n\text{-ZnMgO} / p\text{-Cu}_2\text{O}$

Сонячна енергетика один з найбільш перспективних напрямів відновлювальної енергетики. Вона дозволяє генерувати електрику з безкоштовного, невичерпного джерела енергії, а саме сонячного світла. Сьогодні, сонячні панелі на основі кремнію домінують в геліоенергетиці. Але необхідність зниження вартості отримання сонячної енергії потребує пошуку нових дешевих та нетоксичних матеріалів для енергоефективних застосувань.

Оксиди міді такі як CuO та Cu_2O є перспективними матеріалами фотовольтаїки. Це два напівпровідники р-типу провідності з шириною забороненої зони що лежить у ближній інфрачервоній та видимій областях спектру ~ 1.3 eV (CuO) та ~ 2.3 eV (Cu_2O) [137–143]. Ці оксиди привертають до себе увагу завдяки таким властивостям як: високе оптичне поглинання, заборонена зона що добре корелює з сонячним спектром, наявність компонентів сполуки в достатній кількості в природі, дешевизна та

нетоксичність матеріалу, простота його отримання [144, 145]. Теоретичні дослідження показали, що на основі поглинаючих шарів з оксидів міді можуть бути створені сонячні елементи (СЕ) з ефективністю перетворення сонячної енергії 28% (CuO) та 15% (Cu₂O) в умовах освітлення AM1.5 [145].

Сучасні тонкоплівкові СЕ звичайно створюють на основі гетеропереходів [100]. Як струмопровідний та віконний шар таких приладів, як правило, застосовується прозорий струмопровідний шар ІТО, хоча останнім часом все більшої популярності набувають СЕ з шаром оксиду цинку легованого алюмінієм [146, 147]. При цьому у ряді досліджень було встановлено [148, 149], що ГП n-ZnO/p-CuO незважаючи на те, що контактуючі матеріали відносяться до різних кристалографічних сингоній, мають хороші випрямні властивості. Це пов'язано з добрим узгодженням параметрів кристалічної ґратки матеріалів для граней, що утворюються векторами *b* і *c* [148]. Нажаль, ККД СЕ на основі гетеропереходу n-ZnO / p-CuO у наш час не перевищує 2.88 % [150].

Незважаючи на те, що ширина забороненої зони Cu₂O суттєво більша оптимуму Шоклі-Квайзера ($E_g=1,5$ eV) [151], тонкоплівкові гетероперехідні СЕ на основі цього матеріалу (наприклад, n-ZnO/p-CuO₂) привертають підвищену увагу дослідників внаслідок можливості створення приладів прозорих у видимій області, що можуть накладатися на віконне скло майже не погіршуючи його пропускарельну здатність [151]. Однак ефективність таких СЕ на наш час не перевищує 4%. Збільшення ефективності реальних приладів можливе шляхом мінімізації втрат енергії в результаті оптимізації їх конструкції та покращення властивостей шарів.

Один із шляхів покращення характеристик фотоперетворювачів на основі гетеропереходів n-ZnO/p-CuO(p-Cu₂O) - введення у оксид цинку ізовалентної домішки Mg, що дозволяє контролювано змінювати період ґратки, ширину забороненої зони та роботу виходу електронів з матеріалу, оптимізуючи характеристики гетеропереходу. Це і обумовило мету дослідження - розрахунок оптичних втрат у СЕ на основі гетеропереходів n-

ZnMgO/p-CuO та n-ZnMgO/p-Cu₂O з прозорими фронтальними електродами ZnO і ITO та дослідження їх впливу на ефективність приладів.

3.7.2 Втрати світла на відбиття в шарах СЕ

Тонкоплівкові СЕ складається з декількох шарів: віконного, буферного, поглинального, а також фронтального та тильного контактів. На рис. 3.31. схематично зображено конструкцію ФЕП зі структурою скло/n-ITO(ZnO)/n-ZnMgO/p-CuO(p-Cu₂O)/ тильний контакт.

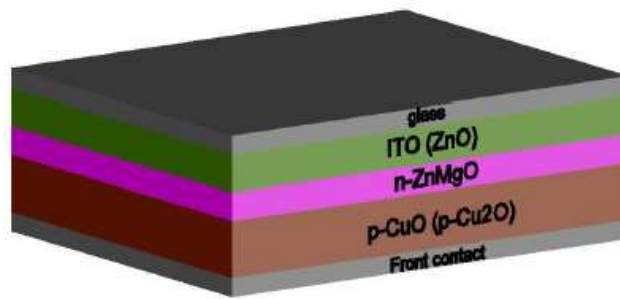


Рисунок 3.31 – Схематична структура СЕ на основі
ГП n -ZnMgO / p -CuO

Для моделювання відбиття світла від шарів ФЕП було обрано типові значення товщини шару ZnMgO, що змінювалися від $d = 30$ до 400 нм. Товщина струмознімального шару ZnO(ITO) при цьому складала $d = 100$ та 200 нм. Такі значення є характерними для реальних СЕ [152].

Перш ніж потрапити до поглинаючого шару приладу, де відбувається генерація пар електрон-дірка, потік сонячного світла проходить через багатшарову структуру тонкоплівкового СЕ. Там відбувається відбиття світла від границь різних матеріалів (повітря-скло, скло-ITO(ZnO), ITO(ZnO)-ZnMgO та ZnMgO-CuO(Cu₂O)) та поглинання світла в віконному та

буферному шару ФЕП, а також склі. Ці втрати призводять до зниження ККД прилада.

Для розрахунку відбиття світла від границь двох контактуючих матеріалів нами використовувалась формула Френеля [153]:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (3.6)$$

де n_1 та n_2 – показники заломлення світла в контактуючих матеріалах.

Для електропровідних матеріалів коефіцієнт відбиття визначався за допомогою співвідношення [153]:

$$R = \frac{|n_1^* - n_2^*|}{|n_1^* + n_2^*|} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}, \quad (3.7)$$

де n_1^* , n_2^* – комплексні показники заломлення;

k_1, k_2 – коефіцієнти ослаблення (екстинкції) матеріалів.

На рис. 3.32 представлені спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для кожного шару, багат шарової структури, що використовувались для розрахунків оптичних втрат світла. Оскільки, у ФЕП використовується спеціальне скло, з дуже малим значенням коефіцієнта поглинання, то значення коефіцієнту ослаблення для скла було прийнято рівним нулю $k = 0$. Формула Зелмеєра використовувалась для визначення показника заломлення скла [154]:

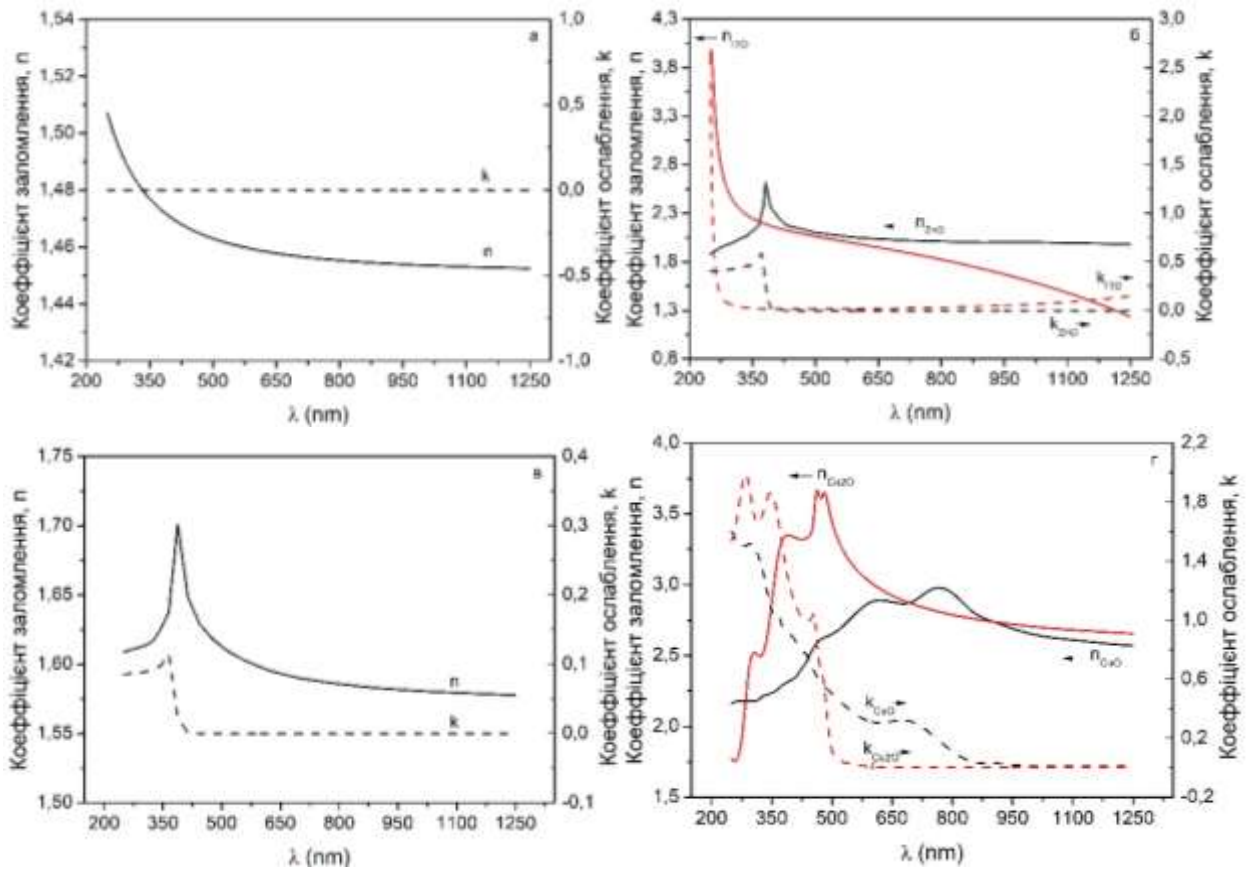


Рисунок 3.32 – Спектральні залежності показників заломлення та ослаблення для скла (а), ІТО / ZnO (б), ZnMgO (в), CuO / Cu₂O (г)

$$n^2 = 1 + \frac{a_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{a_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}, \quad (3.8)$$

де сталі дорівнюють: $a_1 = 0,6962$, $a_2 = 0,4079$, $a_3 = 0,8974$, $\lambda_1 = 68$ нм, $\lambda_2 = 116$ нм, $\lambda_3 = 9896$ нм.

Для побудови спектральних залежностей n та k були використані довідникові значення коефіцієнтів заломлення та ослаблення шарів SE: ІТО, ZnO, MgO, CuO та Cu₂O [155]. Для буферного шару ZnMgO значення коефіцієнтів були розраховані за значеннями для оксиду цинку та магнію застосовуючи закон Вегарда для твердих розчинів. При моделюванні для повітря використовувались значення $n_1=1$ та $k_1=0$.

Розраховані спектральні залежності коефіцієнту відбиття від шарів СЕ при їх прямому контакті з повітрям представлені на рис. 3.33 а. Як видно з рисунку він є найменшим на границі повітря-скло, найбільший коефіцієнт відбиття спостерігається на границі повітря – Cu_2O та повітря – CuO .

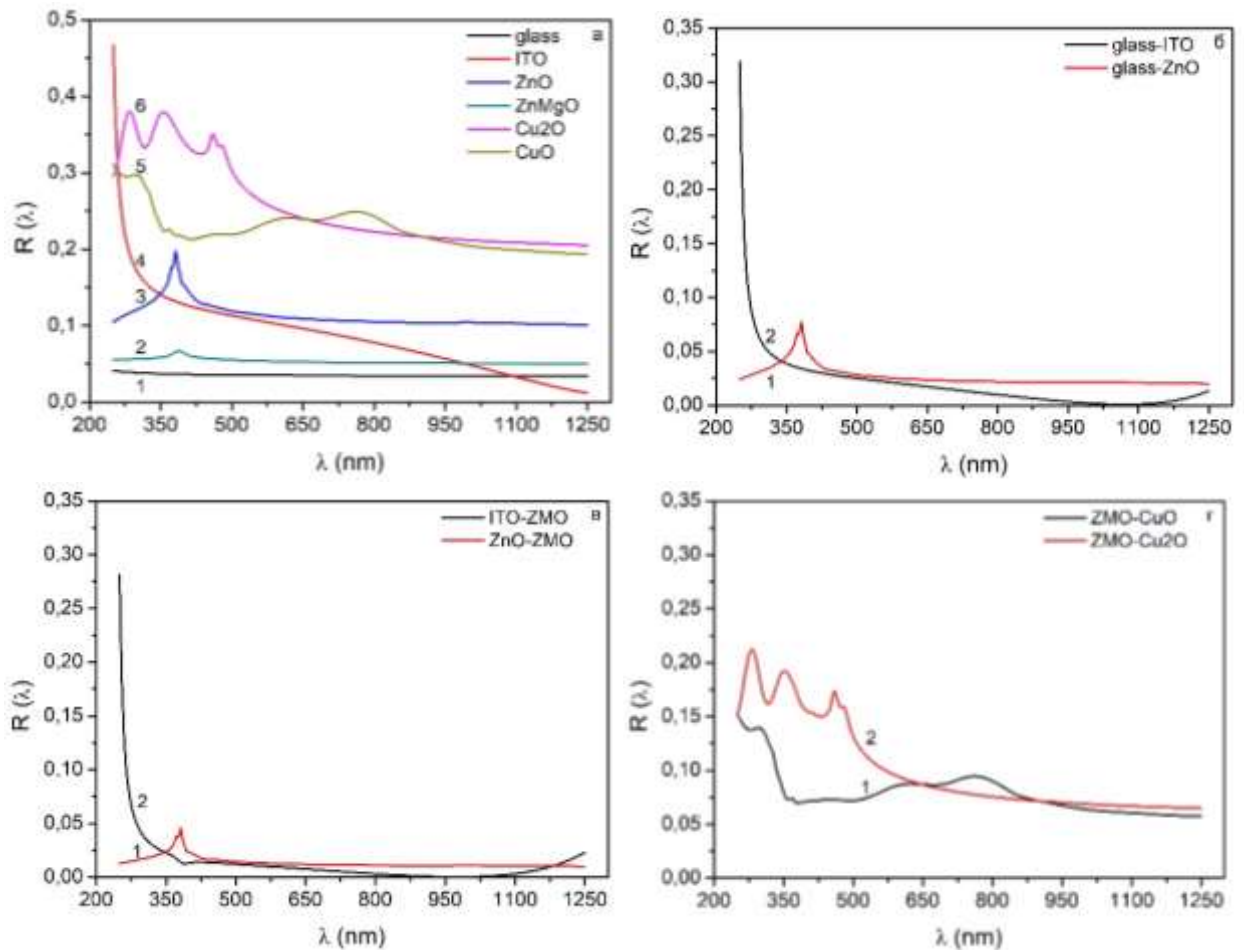


Рисунок 3.33 – Спектральні залежності коефіцієнтів відбиття (R) для меж: повітря-скло (1), повітря- ZnMgO (2), повітря- ZnO (3), повітря- ITO (4), повітря- CuO (5), повітря- Cu_2O (6) (а) та скло- ITO , скло- ZnO (б), ITO-ZnMgO , ZnO-ZnMgO (в), CuO-ZnMgO , $\text{Cu}_2\text{O-ZnMgO}$ (г)

На рис. 3.33 (б, в, г) наведені розраховані спектральні залежності коефіцієнту відбиття від меж двох матеріалів, що знаходяться один за одним в структурі СЕ. Як і очікувалось, через низькі коефіцієнти заломлення світла, найменші значення приймають коефіцієнти відбиття від меж ZnMgO-ZnO та ZnMgO-ITO (рис. 3.33 в). Як видно з рис. 3.33 г найбільше значення

відповідають границі ZnMgO – Cu₂O. Встановлено, що коефіцієнт відбивання від межі скло/ZnO є меншим ніж скло/ІТО лише в УФ області спектру ($\lambda < 350$ нм) (рис. 3.33 б), у всій іншій області спектру кращі характеристики має пара скло / ZnO. Значення коефіцієнту відбивання від межі ZnMgO/поглинальний шар є найменшими для пари ZnMgO/CuO ($R = 0,07-0,15$), і лише при довжині хвилі $\lambda = (650-920)$ нм кращі характеристики має пара ZnMgO/Cu₂O (рис 3.34 в).

Якщо не враховувати процеси поглинання світла в шарах СЕ: скло, ZnO (ІТО), ZnMgO, то коефіцієнт пропускання може бути визначений за формулою $T = I - R$. Отже, коефіцієнт пропускання багат шарової структури ФЕП може бути знайдений за формулою [153, 156]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}), \quad (3.9)$$

де $R_{12}, R_{23}, R_{34}, R_{45}$ – коефіцієнти відбиття світла на границях: повітря-скло, скло- ZnO (ІТО), ZnO (ІТО) – ZnMgO, ZnMgO – CuO відповідно.

Варто зауважити, що це співвідношення не враховує багаторазові відбиття світла у шарах СЕ, оскільки їм можна знехтувати, так як отримані малі коефіцієнти відбиття на межах поділу матеріалів (рис. 3.33 б-г). Це також дозволяє не брати до уваги інтерференційні ефекти у тонких плівках. Подальше моделювання було нами проведено в діапазоні довжин хвиль від 300 нм (випромінювання Сонця меншої довжини до поверхні Землі практично не надходить) до 1250 нм (~ 1 еВ).

На рис. 3.34 представлені розраховані залежності коефіцієнту пропускання світла T від довжини хвилі λ у СЕ на основі ГП n -ZnMgO/ p -CuO (Cu₂O) з фронтальними контактами ІТО та ZnO.

ФЕП на основі цих ГП як з шаром ZnO так і з ІТО мають досить високі значення пропускання світла (~90%), що позитивно впливає на ефективність перетворення сонячної енергії в електричну. Як видно з рис. 4 коефіцієнт пропускання СЕ з шаром ZnO дуже близький до приладу з шаром ІТО.

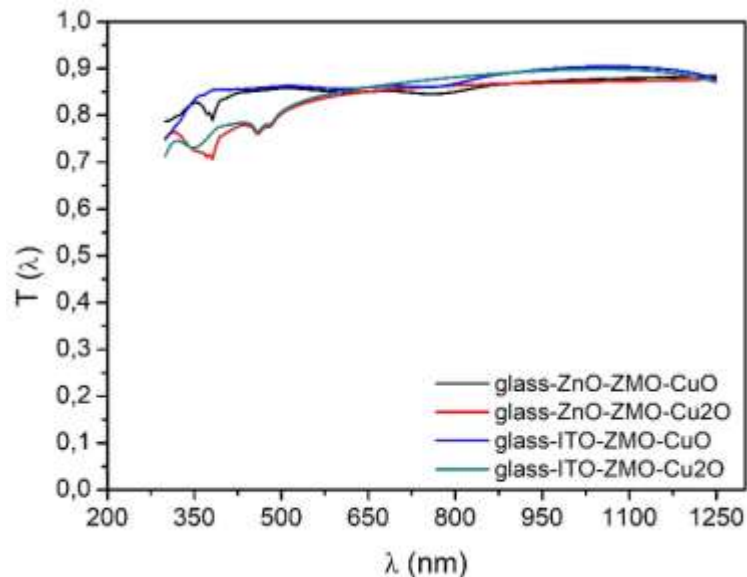


Рисунок 3.34 – Спектральні залежності коефіцієнту пропускання СЕ різної конструкції

Для визначення оптимальної конструкції ФЕП було розраховано так званий коефіцієнт оптичних втрат енергії у приладі. Він визначався за формулою:

$$\Delta = \frac{T_{\max}(\lambda) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda)}{T_{\max}(\lambda)}, \quad (3.10)$$

Оскільки $T_{\max} = 1$, то наведений вираз може бути спрощений до вигляду:

$$\Delta = 1 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i(\lambda), \quad (3.11)$$

Результати розрахунку коефіцієнта оптичних втрат для кожної з розглянутих конструкцій СЕ представленні в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. - Значення коефіцієнта втрат світла для СЕ різної конструкції

Конструкція тонкоплівкового СЕ	Коефіцієнт втрат, %	Коефіцієнт проходження світла, %
скло/ZnO/ZMO/CuO	14.29	85.71
скло/ZnO/ZMO/Cu ₂ O	16.12	83.88
скло/ІТО/ZMO/CuO	12.83	87.13
скло/ІТО/ZMO/Cu ₂ O	14.68	85.32

Як видно з таблиці, оптичні втрати у СЕ з конструкціями де провідний шар ІТО замінено на ZnO відрізняються на 1.46 % та 1.44 % для приладів з поглинаючими шарами CuO та Cu₂O відповідно. В свою чергу, заміна поглинального шару приводить до різниці значень коефіцієнту втрат 1,83 % та 1,85 % для ФЕП з струмознімальним фронтальним контактом ZnO та ІТО відповідно. Найкращий коефіцієнт проходження світла має СЕ з структурою скло/ІТО/ZMO/CuO.

3.7.3 Розрахунок втрат на поглинання світла в шарах СЕ

Крім відбиття варто враховувати оптичні втрати на поглинання світла у допоміжних шарах ФЕП. Коефіцієнт пропускання багатошарової структури з урахуванням втрат на відбиття та поглинання у віконному та струмопровідному шарах СЕ може бути розрахований з використанням виразу [156]:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45})(e^{-\alpha_1 d_1})(e^{-\alpha_2 d_2}), \quad (3.12)$$

де α_1, α_2 – коефіцієнти поглинання матеріалів струмопровідного та віконного шарів;

d_1, d_2 – їх товщини.

Коефіцієнт поглинання сонячного випромінювання $\alpha(\lambda)$ з урахуванням показника ослаблення як функції від довжини хвилі $k(\lambda)$ розраховується за наступним виразом:

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k, \quad (3.13)$$

На рис. 3.35 представлені залежності коефіцієнту пропускання T від довжини хвилі λ для СЕ на основі гетеропереходів ZnMgO/CuO та ZnMgO/Cu₂O розраховані з урахуванням втрат на поглинання світла у допоміжних шарах приладів при різних значеннях їх товщини. Моделювання проходження світла через багатошарову структуру проводилося в діапазоні товщини віконного шару $d_{\text{ZnMgO}} = (25-200)$ нм та струмознімального фронтального шару $d_{\text{ITO(ZnO)}} = (100-200)$ нм.

Аналіз отриманих залежностей свідчить, що зміна товщини шару ZnMgO від 25 до 200 нм дещо зменшує значення коефіцієнту пропускання СЕ. Значення коефіцієнту пропускання приладу з струмопровідним шаром ІТО майже не відрізняється від такого в структурі з шаром ZnO, воно є дещо більшим лише в діапазоні довжини хвилі $\lambda = (650-920)$ нм

Як показують розрахунки, шар ІТО все ж є дещо більш привабливим порівняно з ZnO, оскільки дозволяє покращити коефіцієнт проходження світла до поглинаючого шару тонкоплівкового СЕ. Аналіз залежностей наведених на рис. 3.35 та таблиці 3.6 свідчить про те, що при збільшенні

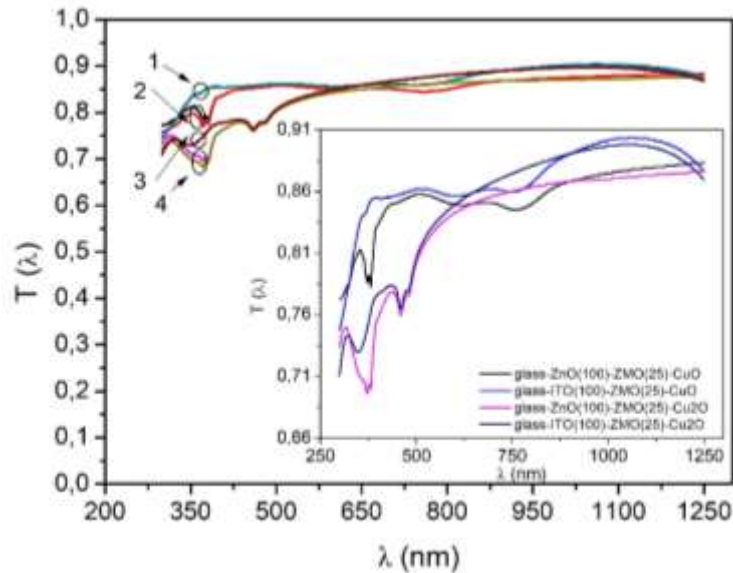


Рисунок 3.35 – Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ з конструкцією скло/ІТО/ZnMgO/CuO (1), скло/ZnO/ZnMgO/CuO (2), скло/ІТО/ZnMgO/Cu₂O (3), скло/ZnO/ZnMgO/Cu₂O (4) при $d_{\text{ZnO(ІТО)}} = 100\text{-}200$ нм, $d_{\text{ZnMgO}} = 25$ нм; на вставці спектральні залежності при $d_{\text{ZnO(ІТО)}} = 100$ нм, $d_{\text{ZnMgO}} = 25$ нм.

товщини шару ZnMgO від $d = 25$ нм до $d = 200$ нм, втрати у приладі зростають на 0,04 % при $d_{\text{ІТО}} = 100$ нм та 0,05 % при $d_{\text{ІТО}} = 200$ нм для структур з шаром ІТО. Для ФЕП з шаром ZnO коефіцієнт втрат зростає на 0,04 % як при $d_{\text{ZnO}} = 100$ нм так і при $d_{\text{ZnO}} = 200$ нм.

Очевидно, що при збільшенні товщини провідного шару, коефіцієнт пропускання СЕ погіршується, що призводить до зниження ККД ФЕП. Такий самий ефект викликає збільшення товщини віконного шару приладу. Отже, для збільшення ефективності ФЕП допоміжні шари повинні мати мінімальну технологічно досяжну товщину.

Таблиця 3.6 - Значення коефіцієнта втрат світла для СЕ різних конструкцій з врахуванням поглинання світла у допоміжних шарах приладу (скло/ZnO/ZMO/CuO (1) скло/ZnO/ZMO/Cu₂O (2) скло/ITO/ZMO/CuO (3) скло/ITO/ZMO/Cu₂O (4))

№	Коефіцієнт втрат, %					
	$d_{ITO (ZnO)} = 100$ нм					
d_{ZnMgO} нм	25	50	75	100	150	200
1	14,42	14,42	14,43	14,44	14,45	14,46
2	16,24	16,24	16,25	16,26	16,27	16,28
3	12,89	12,90	12,90	12,91	12,92	12,94
4	14,75	14,75	14,76	14,76	14,78	14,79
$d_{ITO (ZnO)} = 200$ нм						
1	14,54	14,54	14,55	14,56	14,57	14,58
2	16,35	16,35	16,36	16,37	16,38	16,39
3	12,95	12,96	12,96	12,97	12,98	13,00
4	14,80	14,81	14,82	14,82	14,83	14,85

3.7.4 Визначення ширини області просторового заряду та квантового виходу СЕ

Одним із важливих параметрів, який визначає ефективність фотоелектричного перетворення світла та використовується для аналізу рекомбінаційних втрат в СЕ є внутрішній квантовий вихід (Q_{int}). Він розраховується як відношення кількості згенерованих під дією світла електронно-діркових пар до загальної кількості фотонів, які досягли поглинального шару та створюють дрейфову (J_{drift}) та дифузійну (J_{dif}) складові фотоструму (J_{ph}) в ФЕП і, як наслідок, струм короткого замикання (J_{sc}). Внутрішній квантовий вихід (Q_{int}) СЕ залежить від рекомбінаційних втрат на межі гетеропереходу n -ZnMgO/ p -CuO(Cu₂O) та в об'ємі просторового заряду,

а також на тильній стороні поглинального і в об'ємі віконного шарів. Оскільки в СЕ відбуваються втрати світла при відбиванні та поглинанні в допоміжних шарах приладу, то важливим також є визначення зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) [157, 158].

Значення ширини області просторового заряду (ω), тобто, області збіднення, яка виникає на контактї гетеропереходу є необхідним для аналізу рекомбінаційних втрат. Варто зауважити, що важливим чинником для знаходження ширини ОПЗ є висота бар'єру на гетеропереході. Ця різниця потенціалів залежить від концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ (тобто, різниці між концентрацією акцепторів та донорів), що знаходяться у матеріалі. Оскільки для досліджуваних структур, висота бар'єру не відома було побудовано зонні діаграми гетеропереходів n-ZnMgO/p-CuO та n-ZnMgO/p-Cu₂O. Основні сталі, які використовувалися для побудови цих діаграм наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 - Фізичні параметри матеріалів, які використовувалися для побудови зонних енергетичних діаграм та розрахунку висоти контактного бар'єру на гетеропереході [159, 160].

Параметр	n-ZnMgO	p-CuO	p-Cu ₂ O
Ширина зони E_g , eV	4,00	1,35	2,17
Спорідненість з електроном χ , eV	3,10	4,07	3,59
Положення рівня Фермі E_F , eV	1,25	0,13	0,45
Робота виходу електрона W , eV	4,35	5,29	4,92
Діелектрична стала ϵ	8,70	18,10	7,11
N_A , см ⁻³	-	$4,1 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^{17}$
N_D , см ⁻³	$2,82 \cdot 10^{18}$	-	-

При побудові зонних діаграм застосовувалась моделлю Андерсона, що описує механізм струмоперенесення через перехід. Згідно з цим, розриви зон провідності ΔE_c та валентної ΔE_v матеріалів ГП n-ZnMgO/p-CuO(Cu₂O) можна визначити використавши наступні вирази:

$$\Delta E_c = |\chi_{ZnMgO} - \chi_{CuO(Cu_2O)}|, \Delta E_v = |E_{g ZnMgO} - E_{g CuO(Cu_2O)} - \Delta E_c|. \quad (3.14)$$

Відомо, що сумарний контактний потенціал на гетерограниці дорівнює різниці робіт виходу матеріалів:

$$V_D = |V_{ZnMgO} + V_{CuO(Cu_2O)}| = |W_{CuO(Cu_2O)} - W_{ZnMgO}|, \quad (3.15)$$

Відношення потенціалів $V_{CuO(Cu_2O)}$ та V_{ZnMgO} задається наступним виразом:

$$\frac{V_{ZnMgO}}{V_{CuO(Cu_2O)}} = \frac{N_{A CuO(Cu_2O)} \cdot \epsilon_{CuO(Cu_2O)}}{N_{D ZnMgO} \cdot \epsilon_{ZnMgO}}, \quad (3.16)$$

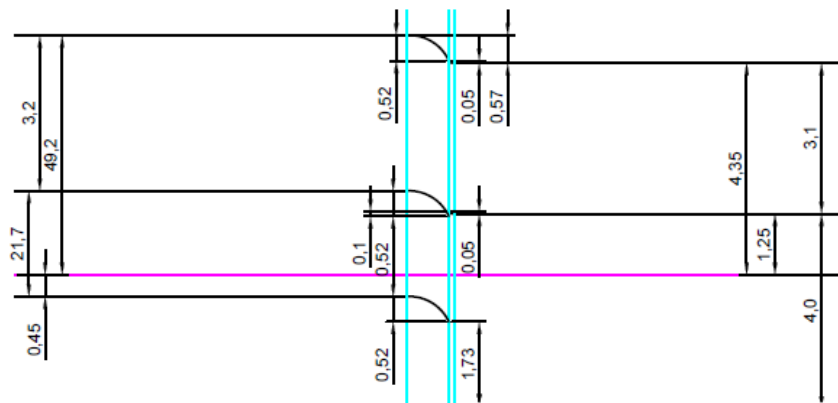
де $N_{A CuO(Cu_2O)}$, $N_{D ZnMgO}$ – концентрації некомпесованих донорів і акцепторів у відповідних матеріалах.

Розраховані значення ΔE_c , ΔE_v , V_D , $V_{CuO(Cu_2O)}$, V_{ZnMgO} наведено в табл. 3.8. З використанням цих значень у подальшому побудовані зонні діаграми ідеальних ГП n-ZnMgO/p-CuO(Cu₂O), які представлені на рис. 3.36.

Внаслідок високого рівня легування матеріалів область просторового заряду (ОПЗ) знаходиться як у віконному (w_n) так і в поглинальному (w_p) шарах SE, а її ширина визначається співвідношенням [161]:

Таблиця 3.8 - Розраховані характеристики гетеропереходів

Параметр	n-ZnMgO/p-CuO	n-ZnMgO/p-Cu ₂ O
ΔE_c , eB	0.97	0.10
ΔE_v , eB	1.68	1.73
V_D , eB	0.94	0.57
V_{CuO} , eB	0.23	-
V_{Cu_2O} , eB	-	0.52
V_{ZnMgO} , eB	0.71	0.05

Рисунок 3.36 – Енергетична зонна діаграма ГП n-ZnMgO/p-CuO (а), n-ZnMgO/p-Cu₂O (б)

$$w_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 N_A (V_D - qU)}{q^2 N_D (N_A \varepsilon_p + N_D \varepsilon_n)}},$$

$$w_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 N_D (V_D - qU)}{q^2 N_A (N_A \varepsilon_n + N_D \varepsilon_p)}}, \quad (3.17)$$

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_n \varepsilon_p \varepsilon_0 (V_D - qU)}{q^2} \left(\frac{1}{\varepsilon_n N_D} + \frac{1}{\varepsilon_p N_A} \right)}$$

де ε_n , ε_p – відносна діелектрична проникність матеріалу вікна та поглиначя;

ε_0 – діелектрична проникність вакууму;

$V_D = q \cdot V_{bi}$ – висота контактного бар'єру на ГП (V_{bi} – вбудований потенціал);

U – прикладена зовнішня напруга;

q – заряд електрону;

N_A , N_D – концентрація некомпенсованих акцепторів та донорів в поглинальному та віконному шарах.

Для розрахунку w та Q у роботі використовувались значення величин, які представлені в табл. 3.9.

Таблиця 3.9 - Значення величин які були використані для визначення ω та Q

Параметри	Значення
$V_D - qU$, eB	(0.94) _{CuO} , (0.57) _{Cu2O}
S , S_b , см/с	10^7
τ_{np} , нс	(2.4) _{CuO} , (10) _{Cu2O}
τ_{pn} , нс	2.58
D_{np} , см ² /с	(0.48) _{CuO} , (5.2) _{Cu2O}
D_{nn} , см ² /с	1
D_{pp} , см ² /с	(0.25) _{CuO} , (2) _{Cu2O}
T , К	300

Згідно [157, 158]] дрейфова компонента внутрішнього квантового виходу (Q_{drift}) СЕ, яка враховує рекомбінацію на межі ГП та в ОПЗ визначається за співвідношенням:

$$Q_{drift\ p(n)} = \frac{1 + \frac{S}{D_{p\ p(n)}} \left(\alpha_{p(n)} + \frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_{p\ p(n)}} \left(\frac{2 \cdot (V_D - qU)}{w_{p(n)} \cdot kT} \right)^{-1}} - \frac{e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}}}{1 + \alpha_{p(n)} \cdot L_{n\ p(p\ n)}} , \quad (3.18)$$

де S – швидкість рекомбінації носіїв на границі ГП та в ОПЗ;

$D_{p\ p(n)}$ – коефіцієнти дифузії дірок та електронів в поглинальному та віконних шарах;

$\alpha_{p(n)}$ – коефіцієнт поглинання світла в поглинальному та віконних шарах;

k – стала Больцмана;

T – температура;

$L_{n\ p(p\ n)}$ – дифузійна довжина електронів та дірок в поглинальному та віконних шарах ($L_{n\ p(p\ n)} = (\tau_{n\ p(p\ n)} \cdot D_{n\ p(p\ n)})^{1/2}$, де $\tau_{n\ p(p\ n)}$ – час життя електронів та дірок, $D_{n\ p(p\ n)}$ – коефіцієнти дифузії електронів та дірок у відповідних шарах).

Для врахування рекомбінації в квазінейтральній області матеріалів та на тильній поверхні шарів розраховують дифузійну ($Q_{dif\ p(n)}$) складову квантового виходу за співвідношенням [162]:

$$Q_{dif\ p(n)} = \frac{(\alpha_{p(n)} L_{n\ p(p\ n)} / (\alpha_{p(n)}^2 L_{n\ p(p\ n)}^2 - 1)) e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}} (\alpha_{p(n)} L_{n\ p(p\ n)} - ((S_b L_{n\ p(p\ n)} / D_{n\ p(p\ n)}) \cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{n\ p(p\ n)}) - e^{(-\alpha_{p(n)} d_{p(n)} - w_{p(n)})}) + \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{n\ p(p\ n)}) + \alpha_{p(n)} L_{n\ p(p\ n)} e^{(-\alpha_{p(n)} (d_{p(n)} - w_{p(n)})}))}{(S_b L_{n\ p(p\ n)} / D_{n\ p(p\ n)}) \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{n\ p(p\ n)}) + \cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{n\ p(p\ n)})} , \quad (3.19)$$

де $d_{p(n)}$ – товщина поглинаючого та віконного шарів;

S_b – швидкість рекомбінації на тильній стороні поглинача та фронтальній стороні віконних шарів.

Загальний внутрішній квантовий вихід ФЕП визначається як сума всіх квантових виходів, враховуючи напрями дифузійних та дрейфових струмів у приладі.

Зовнішній квантовий вихід приладу (Q_{ext}) враховує оптичні втрати на відбивання та поглинання світла в допоміжних шарах та визначається виразом:

$$Q_{ext} = T(\lambda) \cdot Q_{int} \quad (3.20)$$

На рис. 3.37 а представлені графіки спектральної залежності внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ при $N_a = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Розрахунки проведені для ФЕП з товщиною шару поглинача 1 мкм ($A_{hv} = \sim 97\%$) та вікна 25 нм (мінімальна технологічно досяжна товщина віконного шару [163]). З отриманих залежностей видно, що значення квантового виходу Q_{int} для структури з поглинальним шаром $p\text{-Cu}_2\text{O}$ є вищими. Але, як і очікувалося, при енергії фотонів, що є меншими ширини забороненої зони E_g матеріалу квантовий вихід прямує до нуля.

У подальшому, нами було досліджено вплив оптичних втрат на зовнішній квантовий вихід ФЕП. З їх урахуванням, нами було побудовано спектральні залежності зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) для розглянутих раніше конструкцій СЕ (рис. 3.37 б). Взяті значення концентрацій некомпенсованих акцепторів та донорів у контактуючих матеріалах відповідають розмірам ОПЗ, які близькі до значень товщини приладів. Аналіз отриманих залежностей (рис. 3.37 б) свідчить, що значення Q_{ext} для СЕ із конструкцією $n\text{-ZnMgO}/p\text{-CuO}$ є більшими ніж для тих де як поглинальний шар використані плівки Cu_2O незалежно від матеріалу струмознімального контакту. Для кожної конструкції ФЕП використання струмознімального шару з ІТО приводить до збільшення значення квантового виходу в діапазоні довжини хвилі $\lambda = (400\text{-}500) \text{ нм}$.

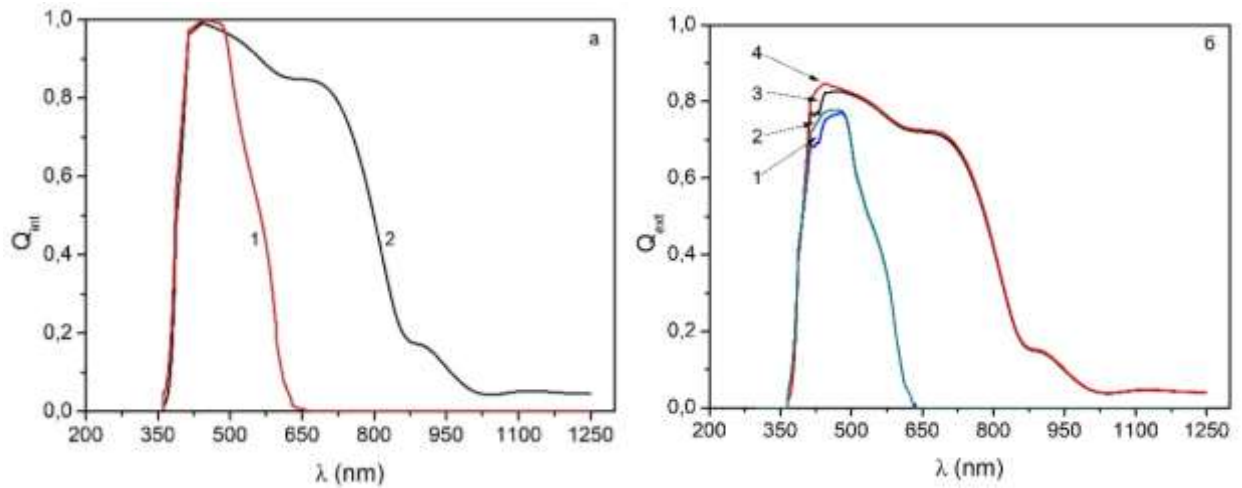


Рисунок 3.37 – Спектральна залежність внутрішнього квантового виходу (Q_{int}) СЕ з ГП n-ZnMgO/p-Cu₂O (1) та n-ZnMgO/p-CuO (2) (а), спектральна залежність зовнішнього квантового виходу (Q_{ext}) СЕ з структурою скло/ZnO/ZMO/Cu₂O (1), скло/ITO/ZMO/Cu₂O (2), скло/ZnO/ZMO/CuO (3), скло/ITO/ZMO/CuO (4)

3.7.5 Визначення густини струму короткого замикання СЕ ($j_{кз}$)

Густина струму короткого замикання СЕ ($J_{кз}$) розраховувалась за формулою [164]:

$$J_{кз} = q \sum_i T(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} Q(\lambda_i) \Delta\lambda_i, \quad (3.21)$$

де Φ_i – спектральна густина потужності сонячного випромінювання; $\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми значеннями довжини хвилі λ_i .

Струм короткого замикання розраховувався при опроміненні СЕ сонячним випромінюванням в умовах АМ 1.5 (таблиці ISO 9845-1:1992). Слід відмітити, що максимальна густина струму короткого замикання $J_{max\ sc}$ може бути отримана при нехтуванні втратами світла на поглинання в допоміжних шарах приладу $T(\lambda) = 1$ та при умові, що кожен поглинутий

фотон генерує пару електрон-дірка, яка без рекомбінації надходить до струмознімальних контактів, тобто $Q_{ext}(\lambda) = 1$.

На рис. 3.38 представлена залежність густини струму короткого замикання SE ІТО(ZnO)/ZnMgO/CuO від товщини шару ZnMgO з врахуванням рекомбінаційних втрат та втрат світла на відбиття та поглинання у допоміжних шарах фотоперетворювача. При цьому товщина струмопровідного шару ІТО (ZnO) складала 100-200 нм.

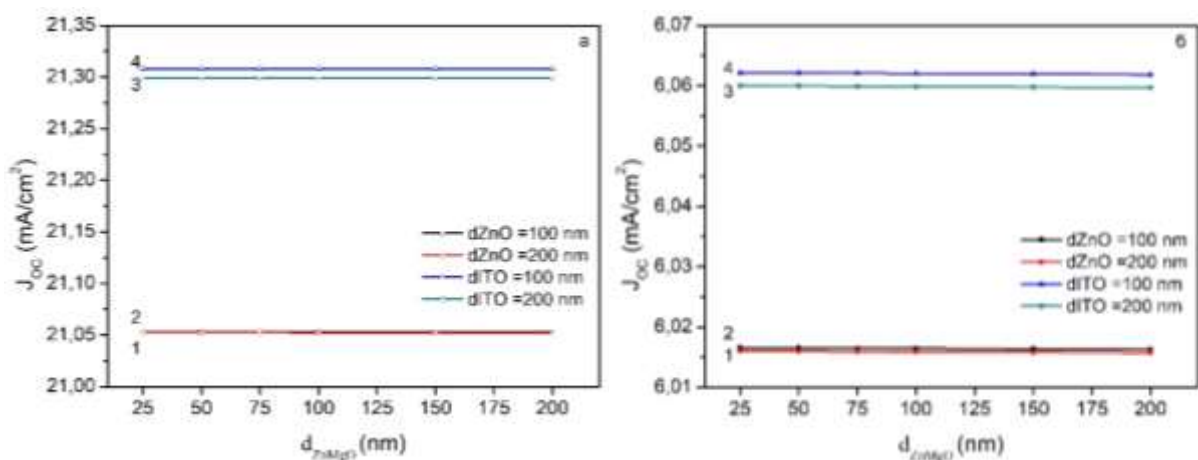


Рисунок 3.38 – Залежність густини струму короткого замикання ($J_{кз}$) від товщини шару ZnMgO для SE на основі ZnMgO/CuO (а) та ZnMgO/Cu₂O (б) при $d_{ZnO} = 200$ нм (1), $d_{ZnO} = 100$ нм (2), $d_{ITO} = 200$ нм (3), $d_{ITO} = 100$ нм (4)

Отже, при врахуванні втрат на відбиття та поглинання в допоміжних шарах SE на основі гетеропереходів n-ZnMgO / p-CuO та n-ZnMgO / p-Cu₂O значення густини струму короткого замикання дещо вищі для структур що містять ІТО як струмопровідний шар ніж для аналогічних з шаром ZnO. Встановлено, що зміна товщина віконного шару від 25 до 200 нм майже не впливає на значення струму короткого замикання. Отримані значення для структури шаром Cu₂O значно нижні за аналогічні для структури з шаром CuO оскільки ширина забороненої зони 2,17 еВ, не дозволяє поглинати фотони з меншими енергіями.

3.7.6 Вплив рекомбінаційних та оптичних втрат на ефективність СЕ

Коефіцієнт корисної дії СЕ η (%) можна розрахувати за допомогою формули [147]:

$$\eta = \frac{U_{xx} \cdot J_{кз} \cdot FF}{P_{вх}}, \quad (3.22)$$

де U_{xx} – напруга холостого ходу СЕ;

$J_{кз}$ – густина струму короткого замикання;

FF – фактор заповнення;

$P_{вх}$ – вхідна потужність.

Для визначення впливу оптичних та рекомбінаційних втрат на максимальну ефективність СЕ з конструкцією скло/*n*-ІТО(ZnO)/*n*-ZnMgO/*p*-CuO(Cu₂O)/тильний контакт були взяті значення напруги холостого ходу, що дорівнювали висоті контактної різниці потенціалів на відповідних гетеропереходах ($U_{oc} = (0,94 \text{ В})_{\text{CuO}}$ та $(0,57 \text{ В})_{\text{Cu}_2\text{O}}$). При цьому значення фактора заповнення ВАХ взято таким, що відповідає максимально можливому для реальних приладів $FF = 89 \%$ [165]. Варто зауважити, що, згідно з літературою, максимальне теоретичне значення ККД одноперехідного СЕ складає 33,5 % [165].

На рис. 3.39 наведена залежність ефективності (η) СЕ від товщини віконного та струмознімальних шарів. З рисунку видно, що серед розглянутих конструкцій СЕ найкращими виявилися прилади із поглинальним шаром CuO ($\eta = 17,61\text{-}17,83 \%$), при цьому найбільші значення ефективності має прилад з конструкцією ІТО/ZnMgO/CuO ($\eta = 17,83 \%$ при $d_{\text{ІТО}} = 100 \text{ нм}$). СЕ із поглинальним шаром Cu₂O має значно нижчі значення ККД $\eta = (3,05\text{-}3,08) \%$ через велике значення ширини ЗЗ поглинального

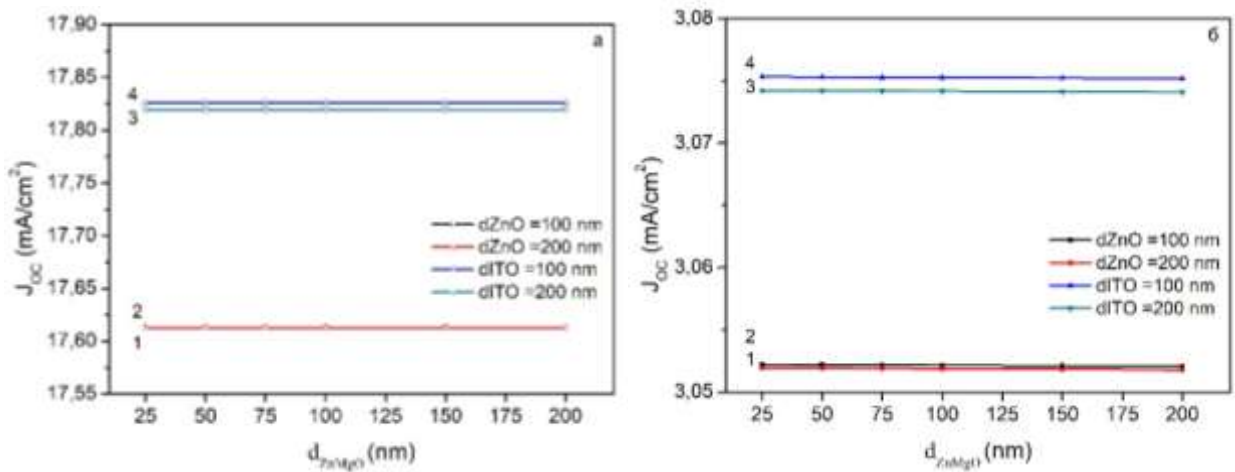


Рисунок 3.39 – Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність СЕ на основі ГП ZnMgO/CuO (а) та ZnMgO/Cu₂O (б) при $d_{ZnO} = 200$ нм (1), $d_{ZnO} = 100$ нм (2), $d_{ITO} = 200$ нм (3), $d_{ITO} = 100$ нм (4)

шару.

Однак такий ФЕП буде практично прозорим у видимій області сонячного спектру і може ефективно використовуватися як накладка на скло мобільних телефонів, ноутбуків чи просто на віконні вікна.

ВИСНОВКИ

1. В роботі методами скануючої електронної мікроскопії, дифрактометрії, рентгеноспектральної енергодисперсійної та оптичної спектроскопії досліджені нелеговані та леговані плівки халькогенідів цинку та кадмію, отримані методами спреї-піролізу (ZnO , $\text{ZnO}(\text{Sn})$), хімічного осадження (ZnO) та випаровування у КЗО (CdS , ZnSe) на неорієнтованих підкладках.

2. Були порівняні оптичні характеристики нелегованих та легованих європієм (Eu) полікристалічних плівок ZnSe (показники заломлення, екстинкції, реальна та уявна частини оптичної діелектричної сталої, ширина ЗЗ), нанесених методом термічного випарування у КЗО. Отримані результати свідчать про те, що коефіцієнт заломлення n всіх плівок при збільшенні значення довжини хвилі зменшується з виходом у режим насичення. Розраховані значення E_g дають можливість зробити висновок про наявність прямих переходів з енергіями 2,63 – 2,69 еВ для плівок ZnSe та 2,77 – 2,81 еВ для плівок ZnSe:Eu , відповідно. Аналіз ІЧ-спектрів показав, що отримані конденсати є високо текстурованими з високим рівнем оптичної якості, що надає можливість їх використання у оптоелектроніці.

3. Досліджено деякі структурні та фотолюмінесцентні властивості полікристалічних плівок CdS легованих диспрозієм (Dy), отриманих методом КЗО при різних температурах підкладки. Встановлено, що плівки, вирощені при $T_s = (573-773)$ К, мають високодисперсну вібративну структуру з розміром зерна (d) що змінюється в інтервалі 0,1-2,0 мкм. Залежності параметрів ґратки від температури підкладки має складний характер, обумовлений зміною стехіометрії шарів.

4. Аналіз низькотемпературних спектрів ФЛ показує, що плівки CdS:Dy містять залишкові домішки Na (Li) які грають роль акцепторних центрів. Їх концентрація значно знижена порівняно з нелегованими об'ємними кристалами CdS , що може бути пов'язано з «очищувальним»

ефектом легування сполуки диспрозієм. Наявність вузьких ліній зв'язаних та вільних екситонів у спектрах ФЛ, а також вільних екситонів в спектрах відбивання, вказує на дуже високу оптичну якість досліджених плівок.

5. Встановлено, що коефіцієнт пропускання світла у шарах ZnO отриманих методом спреї-піролізу становив $T = (60-80) \%$ у діапазоні довжин хвиль $\lambda = (430-800)$ нм. Розраховані значення E_g плівкового матеріалу ZnO знаходились в інтервалі (3,18-3,30) еВ та залежали від T_s .

6. На раманівських спектрах від плівок ZnO спостерігається ряд ліній різної інтенсивності, які були інтерпретовані як $E_2^{low}(Zn)$, $E_2^{high}-E_2^{low}$, $E_1(TO)$, $E_2^{high}(O)$, $A_1(LO)$ та $E_1(LO)$ фоновні моди сполуки оксиду цинку. Встановлено, що при збільшенні температури підкладки, позиція піку $E_2^{high}(O)$ зміщується від значень 442 cm^{-1} до 439 cm^{-1} , що свідчить про зменшення рівня σ та ρ в шарах.

7. Аналіз ІЧ Фур'є спектрів від плівок ZnO показав, що вони містили вібраційну моду Zn-O. Встановлено, що на спектрах від шарів отриманих при $T_s < 573 \text{ K}$ присутня вібраційна мода C-O (1405 cm^{-1} , 1560 cm^{-1}), яка не виявляється в шарах нанесених при вищих T_s , що свідчить про повну декомпозицію початкового розчину біля поверхні підкладки, та утворення однофазної плівки.

8. Досліджені оптичні властивості полікристалічних плівок ZnO, легуваних оловом Sn, нанесених методом спреї-піролізу. Побудовано спектральні залежності наступних величин: $k(\lambda)$, $n(\lambda)$, $\varepsilon_1(\lambda)$ і $\varepsilon_2(\lambda)$ та встановлено вплив на їх вигляд температури осадження плівок T_s . З використанням моделі Wemple-Didomenico розраховані дисперсійні енергії E_o та E_d оксиду. Двома незалежними методами визначено ширину забороненої зони матеріалу. Встановлено, що вона зменшується від 4,21-4,22 до 4,04 - 4,05 еВ при зростанні T_s від 523 K до 723 K. Розраховано значення оптичної провідності матеріалу при різній довжині хвилі. Встановлено, що час діелектричної релаксації носіїв у плівках зі зростанням T_s зменшується. Знайдені основні оптичні параметри плівок ZTO можуть бути використані

при проектуванні та конструюванні приладів оптоелектроніки та геліоенергетики.

9. Визначені оптичні та рекомбінаційні втрати у СЕ на основі ГП n-ZnMgO / p-CuO та n-ZnMgO / p-Cu₂O із фронтальними контактами ZnO та ІТО. Такі ФЕП мають високі значення коефіцієнту пропускання світла (~90%) як з струмопровідним шаром ZnO так і з ІТО. Досліджено вплив цих втрат на квантовий вихід (Q), густину струму короткого замикання (J_{sc}) та максимальну ефективність (η) ФЕП. Серед розглянутих конструкцій СЕ найкращими виявилися прилади із поглинальним шаром CuO ($\eta = 17,61-17,83\%$), при цьому найбільші значення ефективності має прилад з конструкцією ІТО/ZnMgO/CuO ($\eta = 17,83\%$ при $d_{\text{ІТО}} = 100$ нм). СЕ із поглинальним шаром Cu₂O має значно нижчі значення ККД $\eta = (3,05-3,08)\%$ через велике значення ширини забороненої зони для поглинального шару в фотоелектричних перетворювачах.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Берченко Н. Н. Справочные таблицы / Н.Н. Берченко, В. Е. Кревс, В.Г. Середин // Москва: Воениздат, 1982. — С. 208.
2. Комарь В. К. Монокристаллы группы A_2B_6 / В.К. Комарь, В.М. Пузиков. — Харьков: Институт монокристаллов, 2002.
3. Adachi S. Handbook on physical properties of semiconductors. V.3. II–VI compound Semiconductors / S. Adachi. – New York, Boston: Kluwer Academic publishers, 2004. – 1472 p.
4. Adachi S. Properties of group – IV, III–V and II–VI semiconductors / S. Adachi. – New York: John Wiley & Sons, 2005. – 387 p.
5. Bhargava R.N. Properties of wide–bandgap II–VI semiconductor / R.N. Bhargava. – London: INSPEC, 1997. – 320 p.
6. Георгобиаии А. И. И. Широкозонные полупроводники A_2B_6 и перспективы их применения / А. И. И. Георгобиаии // Физика наших дней. — 1974. — Том 113, №1. — p.129–154.
7. Kasap S. O. (Safa O. . Springer handbook of electronic and photonic materials / S. O. (Safa O. . Kasap, P. Capper. — Springer, 2007. — ISBN 978-0-387-26059-4.
8. Калинин И.П. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 / И.П. Калинин, В. Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. — Ленинград: Изд- во ЛГУ, 1978.
9. Panchal C.J. Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review) / C.J. Panchal, A.S. Opanasyuk, V.V. Kosyak [et al.] // Journal of Nano- and Electronic Physics. — 2011. — V.3, №1 part 2. — P. 274–301.
10. Шаскольская М.П. Кристаллография: учебное пособие для вузов / М.П. Шаскольская. — Москва: Высшая школа, 1984.
11. Морозова Н. Сульфид цинка. получение и оптические свойства / Н. Морозова, В.А. Кузнецов. — Москва: Наука, 1987.

12. Yan Y. Observation and first-principles calculation of buried wurtzite phases in zinc-blende CdTe thin films / Y. Yan, M.M. Al-Jassim, K.M. Jones [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — V.77, №10. — P.1461–1463.
13. Panchekha P.A. Structure and technology problems of a2b6 semiconductor films / P.A. Panchekha // *Functional Materials.* — 2000. — V.7, №2. — P. 5–7.
14. Панчева П. А. Гетерофазность и политекстура пленок теллурида кадмия конденсированных из ионно-молекулярного потока / П. А. Панчева, О. Г. Алавердова, В. И. Гнидаш // *УФЖ.* — 2000. — Том 45, №1. — С. 75–80.
15. Takahashi K. Wide bandgap semiconductors : fundamental properties and modern photonic and electronic devices / K. Takahashi, A. (Akihiko) Yoshikawa, A. Sandhu. — Springer, 2007.
16. Karazhanov S.Z. Ab initio studies of band parameters of A₃B₅ and A₂B₆ zinc-blende semiconductors / S.Z. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon // *ФТП.* — 2005. — V.39, №2. — P. 177–188.
17. Carcia P. F. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering / P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, G. Nunes // *Applied Physics Letters.* — 2003. — V.82, №7. — P. 1117–1119.
18. Bouhssira N. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation / N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella [et al.] // *Applied Surface Science.* — 2006. — V.252, №15. — P. 5594–5597.
19. Fujita M. Molecular beam epitaxy growth of ZnO using initial zn layer and mgo buffer layer on si(111) substrates / M. Fujita, N. Kawamoto, M. Sasajima, Y. Horikoshi // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures.* — 2004. — V.22, №3. — P. 1484.
20. Berestok T. O. Structural properties of ZnO thin films obtained by chemical bath deposition technique / T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, N.M. Opanasyuk

- [et al.] // 2013. — V.5, №1. —P. 4–7.
21. Lehraki N. ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: influence of precursor solution properties / N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed [et al.] // *Current Applied Physics*. — 2012. — V.12, №5. —P. 1283–1287.
 22. Mooney J.B. Spray pyrolysis processing / J.B. Mooney, S. B. Radding // *Annual Review of Materials Science*. — 1982. — V.12, №1. — P. 81–101.
 23. Krunk K. Zinc oxide thin films by spray pyrolysis method / K. Krunk, O. Bijakina, V. Mikli[et al.] // *Physica Scripta*. — 1999. — V.T79, №1. — P. 209.
 24. Mekhnache M. Properties of ZnO thin films deposited on (glass, ITO and ZnO:Al) substrates / M. Mekhnache, A. Drici, L. Saad Hamideche[et al.] // *Superlattices and Microstructures*. — 2011. — V.49, №5. — P. 510–518.
 25. Pietruszka R. ZnO/Si heterojunction solar cell fabricated by atomic layer deposition and hydrothermal methods / R. Pietruszka, B. S. Witkowski, E. Zielony [et al.] // *Solar Energy*. — 2017. — V.155. —P. 1282–1288.
 26. Lv J. Rectifying properties of ZnO thin films deposited on fto by electrodeposition technique / J. Lv, Y. Sun, M. Zhao [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2016. — V.366. —P. 348–352.
 27. Chen H.-Y. Realizing a facile and environmental-friendly fabrication of high-performance multi-crystalline silicon solar cells by employing ZnO nanostructures and an al₂o₃ passivation layer / H.-Y. Chen, H.-L. Lu, L. Sun[et al.] // *Scientific Reports*. — 2016. — V.6, №1. —P. 38486.
 28. Aurang P. ZnO nanorods as antireflective coatings for industrial-scale single-crystalline silicon solar cells / P. Aurang, O. Demircioglu, F. Es [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. — 2013. — V.96, №4. — P. 1253–1257.
 29. Tan S.T. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition / S.T. Tan, B.J. Chen, X. W. Sun [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — V.98, №1. —P. 13505.
 30. Mitra A. Photoluminescence and ultraviolet laser emission from

- nanocrystalline ZnO thin films / A. Mitra, R. K. Thareja // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — V.89, №4. —P. 2025–2028.
31. Zhang X. T. Structure and photoluminescence of mn-passivated nanocrystalline ZnO thin films / X. T. Zhang, Y. C. Liu, J. Y. Zhang [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 2003. — V.254, №1–2. —P. 80–85.
 32. Crossay A. Spray-deposited Al-doped ZnO transparent contacts for CdTe solar cells / A. Crossay, S. Buecheler, L. Kranz [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2012. — V.101. —P. 283–288.
 33. Hu J. Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells / J. Hu, R. G. Gordon // *Solar Cells*. — 1991. — V.30, №1. —P. 437–450.
 34. Snigurenko D. N and al co-doping as a way to p-type ZnO without post-growth annealing / D. Snigurenko, E. Guziewicz, T. A. Krajewski[et al.] // *Materials Research Express*. — 2016. — V.3, №12. — P. 125907.
 35. Горбик П. П. Хімічний метод одержання нанокристалічних текстурованих плівок оксиду цинку / П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. М. Філоненко // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2004. — Том. 521, №6619. —P. 552–556.
 36. Bacaksiz E. Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis / E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yılmaz [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2010. — V.518, №15. —P. 4076–4080.
 37. Zaier A. Effects of the substrate temperature and solution molarity on the structural opto-electric properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis / A. Zaier, F. Oum El az, F. Lakfif [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2009. — V.12, №6. —P. 207–211.
 38. Ayouchi R. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martín [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2003. — V.426, №1–2. —P. 68–77.
 39. Ashour A. Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique / A. Ashour, M. A. Kaid, N. Z. El-Sayed, A. A. Ibrahim // *Applied*

- Surface Science. — 2006. — V.252, №22. —P. 7844–7848.
40. Riad A. S. Structural and dc electrical investigations of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique / A. S. Riad, S. A. Mahmoud, A. A. Ibrahim // *Physica B*. — 2001. — V.296. —P. 319–325.
 41. Shinde S. D. Synthesis of ZnO nanorods by spray pyrolysis for H₂S gas sensor / S. D. Shinde, G. E. Patil, D. D. Kajale[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — V.528. —P. 109–114.
 42. Nakayama N. Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄ / N. Nakayama, K. Ito // *Applied Surface Science*. — 1996. — V.92. —P. 171–175.
 43. Singh P. Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis / P. Singh, A. Kumar, Deepak, D. Kaur // *Journal of Crystal Growth*. — 2007. — V.306, №2. —P. 303–310.
 44. Bates C. H. New high-pressure polymorph of zinc oxide / C. H. Bates, W. B. White, R. Roy // *Science*. — 1962. — V.137, №3534. —P. 993–993.
 45. Paraguay D. F. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / F. Paraguay D., W. Estrada L., D. R. Acosta N. [et al.] // *Thin Solid Films*. — 1999. — V.350, №1. —P. 192–202.
 46. Bedia A. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F. Z. Bedia, M. Aillerie [et al.] // *Optical Materials*. — 2014. — V.36, №7. —P. 1123–1130.
 47. Romero R. The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / R. Romero, D. Leinen, E. A. Dalchiele [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2006. — V.515, №4. —P. 1942–1949.
 48. Li X. D. Effects of free electrons and quantum confinement in ultrathin ZnO films: a comparison between undoped and Al-doped ZnO / X. D. Li, T. P. Chen, P. Liu[et al.] // *Optics Express*. — 2013. — V.21, №12. — P. 14131–

- 14138.
49. Dhanakodi K. Effect of substrate temperature on the nebulizer sprayed zinc oxide thin films / K. Dhanakodi, P. Thirunavukkarasu, R. Mariappan, A. T. Rajamanickam // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. — 2016. — V.127, №5. —P. 2516–2520.
 50. Ayouchi R. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon / R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado // *Journal of Crystal Growth*. — 2003. — V.247, №3–4. —P. 497–504.
 51. Prasada Rao T. Physical properties of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures using spray pyrolysis / T. Prasada Rao, M. C. Santhosh Kumar, A. Safarulla [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. — 2010. — V.405, №9. —P. 2226–2231.
 52. Zahedi F. Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis / F. Zahedi, R. S. Dariani, S. M. Rozati // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2013. — V.16, №2. —P. 245–249.
 53. Adamopoulos G. Structural and electrical characterization of ZnO films grown by spray pyrolysis and their application in thin-film transistors / G. Adamopoulos, A. Bashir, W. P. Gillin[et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2011. — V.21, №3. —P. 525–531.
 54. Rath T. Synthesis and characterization of copper zinc tin chalcogenide nanoparticles: influence of reactants on the chemical composition / T. Rath, W. Haas, A. Pein[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2012. — V.101. —P. 87–94.
 55. Prasad A. K. Effect of substrate temperature on microstructural, vibrational and electrical properties of ZnO nanostructured thin films / A. K. Prasad, S. Dhara // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. — 2016. — V.7, №3. —P. 506–508.
 56. Muchuweni E. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications / E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, H. Nyakoty //

- Heliyon. — 2017. — V.3, №4. —P. e00285.
57. Bhattacharya R. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles / R. Bhattacharya, T. K. Das, S. Saha // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2011. — V.22, №12. —P. 1761–1765.
 58. Huang L. Electronic and optical properties of CdS films deposited by evaporation / L. Huang, Z. L. Wei, F. M. Zhang, X. S. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — V.648. —P. 591–594.
 59. Morales-Acevedo A. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells? / A. Morales-Acevedo // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2006. — V.90, №15. —P. 2213–2220.
 60. Lee S. Effect of annealing treatment on CdS/cigs thin film solar cells depending on different CdS deposition temperatures / S. Lee, E. S. Lee, T. Y. Kim [et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2015. — V.141. — P. 299–308.
 61. Yadav A. A. Studies on nanocrystalline cadmium sulphide (CdS) thin films deposited by spray pyrolysis / A. A. Yadav, M. A. Barote, E. U. Masumdar // *Solid State Sciences*. — 2010. — V.12, №7. —P. 1173–1177.
 62. Hegde S. S. Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films / S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, M. Prashantha [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2013. — V.545. —P. 543–547.
 63. Feldmeier E. M. Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by close space sublimation and rf magnetron sputtering for CdTe solar cells / E.M. Feldmeier, A. Fuchs, J. Schaffner [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2011. — V.519, №21. —P. 7596–7599.
 64. Chen Q. Application research of CdS: Eu³⁺ quantum dots-sensitized TiO₂ nanotube solar cells / Q. Chen, J. Song, C. Zhou [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2016. — V.46. —P. 53–58.
 65. Zhou S. M. Photoluminescence of Hg-doped CdS nanowires / S. M. Zhou // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. — 2006. —

- V.203, №6. —P. 45–47.
66. Morita M. Photoluminescence of CdS:Mn²⁺ and Eu³⁺ nanoparticles dispersed in zirconia sol-gel films / M. Morita, D. Rau, H. Fujii [et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2000. — V.87. —P. 478–481.
 67. Zhang K. Influence of Eu doping on the microstructure and photoluminescence of CdS nanocrystals / K. Zhang, Y. Yu, S. Sun // *Applied Surface Science*. — 2012. — V.258, №19. —P. 7658–7663.
 68. Sadhu S. Understanding the role of particle size on photophysical properties of CdS:Eu³⁺ nanocrystals / S. Sadhu, P. S. Chowdhury, A. Patra // *Journal of Luminescence*. — 2007. — V.126, №2. —P. 387–392.
 69. Das S. Optical downconversion in rare earth (Tb³⁺ and Yb³⁺) doped CdS nanocrystals / S. Das, K. C. Mandal // *Materials Letters*. — 2012. — V.66, №1. —P. 46–49.
 70. Zou K. Structure and photoelectric properties of Dy doped CdS polycrystalline thin films / K. Zou, R. P. Li, Y. S. Liu [et al.] // *Advanced Materials Research*. — 2013. — V.750–752. —P. 1901–1905.
 71. Baban C. On the optical properties of polycrystalline CdSe thin films / C. Baban, G. I. Rusu, P. Prepelita // *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*. — 2005. — V.7, №2. — P. 817–821.
 72. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения / Ф. Вейнберг. — Москва: Мир, 1973.
 73. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. получение и измерение рентгенограмм: справочное руководство / Л. И. Миркин. — Москва: Наука, 1976.
 74. Warren B. E. X-ray diffraction / B. E. Warren. — New York, USA: Dover, 1990.
 75. Уманский Я.Р. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.Р. Уманский, Ю. А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. — Москва: Металлургия, 1982.
 76. Venkatachalam S. Characterization of vacuum-evaporated ZnSe thin films /

- S. Venkatachalam, Y. L. Jeyachandran, P. Sureshkumar[et al.] // *Materials Characterization*. — 2007. — V.58, №8–9 SPEC. ISS. — P. 794–799.
77. Старіков В. В. Морфологія поверхні та оптичні властивості плівок CdSe отриманих методом квазізамкненого об'єму / В.В. Старіков, М.М. Іващенко, А.С. Опанасюк, В. Л. Перевертайло // *J. Nano- Electron. Phys.* — 2009. — V.1, №4. — P. 100–109.
78. Xie J. Time-dependent adsorption behavior of β -lactoglobulin on ZnSe crystal surface studied by 2d correlation ATR/FTIR spectroscopy / J. Xie, H. Huang // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. — 2011. — V.85, №1. — P. 97–102.
79. Stuart B. H. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications* / B. H. Stuart. — Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2005. — ISBN 9780470011140.
80. Salohub A. O. Morphology, chemical composition and optical properties of Zn_2SnO_4 / A. O. Salohub, O. V. Klimov, A. A. Voznyi, O. P. Manzhos. — 2016. — 01NTF23-1-01NTF23-5 P. — ISBN 978-1-5090-2513-8.
81. Abdel-Aziz M. M. Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO_2 and Ti_2O_3 thin films / M. M. Abdel-Aziz, I. S. Yahia, L. A. Wahab[et al.] // *Applied Surface Science*. — 2006. — V.252, №23. — P. 8163–8170.
82. Seshan K. *Handbook of thin-film deposition processes and techniques* / K. Seshan. — Norwich, New York: Noyes Publications, 2002. — ISBN 0815514425.
83. Ryzhikov V. Effects of annealing in zinc-vapor upon the electron spectrum formation of ZnSe (Te)-based scintillators / V. Ryzhikov, N. Starzhinskiy, K. [et al] Katrunov // *Functional Materials*. — 2002. — V.9, №1. — P. 143 – 145.
84. Prakash D. Thickness-dependent dispersion parameters, energy gap and nonlinear refractive index of ZnSe thin films / D. Prakash, E. R. Shaaban, M. Shapaan[et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 2016. — V.80. — P. 120–126.

85. Kamoun O. Europium incorporation dynamics and some physical investigations within ZnO sprayed thin films / O. Kamoun, A. Boukhachem, A. Yumak[et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2016. — V.43. — P. 8–16.
86. Gnatenko Y. P. Low-temperature photoluminescence of II-VI films obtained by close-spaced vacuum sublimation / Y. P. Gnatenko, P. M. Bukivskij, A. S. Opanasyuk[et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2012. — V.132, №11. — P. 2885–2888.
87. Sankar N. On the thermal and optical properties of ZnSe and doped ZnSe crystals grown by PVT / N. Sankar, K. Ramachandran // *Journal of Crystal Growth*. — 2003. — V.247, №1–2. — P. 157–165.
88. Shaaban E. R. Optical constants and fitted transmittance spectra of varies thickness of polycrystalline ZnSe thin films in terms of spectroscopic ellipsometry / E. R. Shaaban // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2013. — V.563. — P. 274–279.
89. Ivashchenko M. M. Influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation / M. M. Ivashchenko, I.P. Buryk, A.S. Opanasyuk [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2015. — V.36. — P. 13–19.
90. Arslan M. Structural and optical properties of copper enriched ZnSe thin films prepared by closed space sublimation technique / M. Arslan, A. Maqsood, A. Mahmood, A. Iqbal // *Materials Science in Semiconductor Processing*. — 2013. — V.16, №6. — P. 1797–1803.
91. Priyadharsini N. Effect of temperature and ph on structural, optical and electrical properties of Ni doped ZnSe nanoparticles / N. Priyadharsini, M. Elango, S. Vairam[et al.] // *Optik*. — 2016. — V.127, №19. — P. 7543–7549.
92. Kang J. G. Full characterization of Eu(OH)₃ and Eu₂O₃ nanorods / J. G. Kang, Y. Jung, B. K. Min, Y. Sohn // *Applied Surface Science*. — 2014. —

- V.314. — P. 158–165.
93. Nakamoto K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. part A. Theory and applications in inorganic chemistry. 6-th ed. / K. Nakamoto. — Weinheim, Germany: Wiley, 2009.
 94. Muhammad T. Synthesis of thermally evaporated ZnSe thin film at room temperature / T. Muhammad, M. Farhan, A. Mahmood [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2011. — V.519, №18. — P. 5971–5977.
 95. Moses Ezhil Raj A. Growth of ZnSe thin layers on different substrates and their structural consequences with bath temperature / A. Moses Ezhil Raj, S. Mary Delphine, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran // *Physica B: Condensed Matter*. — 2010. — V.405, №10. — P. 2485–2491.
 96. Tadokoro T. Growth and characterization of CdS epilayers on (100) GaAs by atomic layer epitaxy / T. Tadokoro, S. Ichi Ohta, T. Ishiguro [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1993. — V.130, №1–2. — P. 29–36.
 97. Broser I. Optical nonlinearity and fast switching due to birefringence and mode coupling in CdS crystals / I. Broser, C. Fricke, B. Lummer[et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1992. — V.117, №1–4. — P. 788–792.
 98. Firth A. V. Production and luminescent properties of CdSe and CdS nanoparticle-polymer composites / A. V. Firth, S. W. Haggata, P. K. Khanna[et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2004. — V.109, №3–4. — P. 163–172.
 99. Tuttle J. R. Performance of Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells in conventional and concentrator applications / J. R. Tuttle, J. S. Ward, A. Duda[et al.]. — Cambridge University Press, 1996. — 143–151 P. — ISBN 02729172 (ISSN).
 100. Chu T. L. Thin film II-VI photovoltaics / T. L. Chu, S. S. Chu // *Solid State Electronics*. — 1995. — V.38, №3. — P. 533–549.
 101. Lozada-Morales R. Photoluminescence in cubic and hexagonal CdS films / R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, G. Torres-Delgado // *Applied Surface Science*. — 2001. — V.175–176. — P. 562–566.

102. Mejia-Garcia C. Photoluminescence studies of CdS films grown by close-spaced vapor transport hot walls / C. Mejia-Garcia, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1999. — V.86, №1999. — P. 3171–3174.
103. Shirai K. Photoluminescence and raman scattering of electrochemically deposited CdS films / K. Shirai, F. Goto, M. Ichimura // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1996. — V.35, №Part 2, No. 11B. — P. L1483–L1485.
104. Zhong-Qiu X. First principles study of rare earth doped in ZnTe used for CdTe solar cell back contact layer / X. Zhong-Qiu, L. Rong-Ping // 2012V.61, №1. — P. 017108.
105. Soundararajan D. Ferromagnetism in ZnTe:Cr film grown on Si(100) / D. Soundararajan, P. Peranantham, D. Mangalaraj[et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2011. — V.509, №1. — P. 80–86.
106. Dobrozhan O. A. Structural and microstructural properties of ZnO thin films obtained by spray pyrolysis technique / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, S. B. Bolshanina // *Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi*. — 2013. — V.3, №42. — P. 173–179.
107. Ivashchenko M. M. Morphological, structural, compositional properties and ir-spectroscopy of CdSe films deposited by close-spaced vacuum sublimation / M. M. Ivashchenko, A. S. Opanasyuk, V. I. Perekrestov [et al.] // *Vacuum*. — 2015. — V.119. — P. 81–87.
108. JCPDS International centre of diffraction data, USA, card number 000-41-1049
109. Ahmad-Bitar R. N. Photoluminescence spectra of doped and undoped CdS films prepared by spray pyrolysis / R. N. Ahmad-Bitar // *Microelectronics, 1998. ICM '98. Proceedings of the Tenth International Conference*. — 1998. — P. 127–130.
110. Ostrovskii I. V. Intrinsic-defect mechanism of crystal acoustoluminescence / I. V. Ostrovskii // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letter*. — 1981. — V.34. — P. 446.

111. Okamoto S. Photoluminescence from surface-capped CdS nanocrystals by selective excitation / S. Okamoto, Y. Kanemitsu, H. Hosokawa[et al.] // *Solid State Communications*. — 1998. — V.105, №1. — P. 7–11.
112. Chen K.-T. Post-growth annealing of CdS crystals grown by physical vapor transport / K.-T. Chen, Y. Zhang, S. U. Egarievwe [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1996. — V.166, №1–4. — P. 731–735.
113. Boyn R. Optical absorption due to intrinsic defects in CdS single crystals / R. Boyn // *Physica Status Solidi (B)*. — 1968. — V.29, №1. — P. 307–321.
114. Malm H. Franck-condon effects in the luminescence of CdS / H. Malm, R. Haering // *Canadian Journal of Physics*. — 1971. — V.49, №23. — P. 2970–2988.
115. Hong K. J. Optical properties of CdS crystal grown by the sublimation method / K. J. Hong, T. S. Jeong, C. J. Yoon, Y. J. Shin // *Journal of Crystal Growth*. — 2000. — V.218, №1. — P. 19–26.
116. Henry C. H. Optical studies of shallow acceptors in CdS and CdSe / C. H. Henry, K. Nassau, J. W. Shiever // *Physical Review B*. — 1971. — V.4, №8. — P. 2453–2463.
117. Aven M. *Physics and chemistry of II-VI compounds* / M. Aven, J. S. Prener. — Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1967.
118. Hopfield J.J. Fine structure and magneto-optic effects in the exciton spectrum of cadmium sulfide / J.J. Hopfield, D.G. Thomas // *Physical Review*. — 1961. — V.122, №1. — P. 35–52.
119. Soundararajan R. Study of defect levels in CdTe using thermoelectric effect spectroscopy / R. Soundararajan, K.G. Lynn, S. Awadallah [et al.]. — Springer-Verlag, 2006. — 1333–1340 p.
120. Wong E. M. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition / E. M. Wong, P. C. Searson // *Applied Physics Letters*. — 1999. — V.74, №20. — P. 2939–2941.
121. Bedia A. Optical, electrical and structural properties of nano-pyramidal ZnO films grown on glass substrate by spray pyrolysis technique / A. Bedia, F. Z.

- Bedia, M. Aillerie[et al.] // *Optical Materials*. — 2014. — V.36, №7. — P. 1123–1130.
122. Bendall J. S. An investigation into the growth conditions and defect states of laminar ZnO nanostructures / J.S. Bendall, G. Visimberga, M. Szachowicz[et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. — 2008. — V.18, №43. — P. 5259.
123. Kärber E. Photoluminescence of spray pyrolysis deposited ZnO nanorods / E. Kärber, T. Raadik, T. Dedova [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2011. — V.6. — P. 1–7.
124. Li Z. Lateral growth and optical properties of ZnO microcrystal on sapphire substrate / Z. Li, Z. Hu, F. Liu[et al.] // *Optical Materials*. — 2012. — V.34, №11. — P. 1908–1912.
125. Khan Z. R. Optical and structural properties of ZnO thin films fabricated by sol-gel method / Z. R. Khan, M. S. Khan, M. Zulfeqar, M. Shahid Khan // *Materials Sciences and Applications*. — 2011. — V.2, №5. — P. 340–345.
126. JCPDS International centre of diffraction data, USA, card number 024-1460
127. Patil S. B. Solution grown nanocrystalline ZnO thin films for uv emission and LPG sensing / S. B. Patil, A. K. Singh // *Journal of Materials Science*. — 2010. — V.45, №19. — P. 5204–5210.
128. Gurav K. V. Morphology evolution of ZnO thin films from aqueous solutions and their application to liquefied petroleum gas (LPG) sensor / K. V. Gurav, U. M. Patil, S. W. Shin [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — V.525. — P. 1–7.
129. Yang L. L. Annealing effects on optical properties of low temperature grown ZnO nanorod arrays / L. L. Yang, Q. X. Zhao, M. Willander [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — V.105, №5. — P. 53503.
130. Saafi I. Study of thickness effects on structural and optical properties of sprayed Zn₂SnO₄ thin films / I. Saafi, R. Dridi, A. Mhamdi [et al.] // *Optik*. — 2015. — V.126, №23. — P. 4382–4386.
131. Ganbavle V. V. Development of Zn₂SnO₄ thin films deposited by spray pyrolysis method and their utility for NO₂ gas sensors at moderate operating

- temperature / V. V. Ganbavle, M. A. Patil, H. P. Deshmukh, K. Y. Rajpure // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2014. — V.107. — P. 233–241.
132. Wang J. X. Synthesis, structure, and photoluminescence of Zn_2SnO_4 single-crystal nanobelts and nanorings / J. X. Wang, S. S. Xie, H. J. Yuan [et al.] // *Solid State Communications*. — 2004. — V.131, №7. — P. 435–440.
133. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / T. Minami // *Semiconductor Science and Technology*. — 2005. — V.20, №4. — P. S35–S44.
134. Kosyak V.V. Ensemble of pd in CdTe single crystals and films in the case of full equilibrium and quenching / V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, I.Y. Protsenko // *Functional Materials*. — 2005. — V.12, №4. — P. 797–806.
135. Wang J. X. Growth and characterization of axially periodic Zn_2SnO_4 (ZTO) nanostructures / J. X. Wang, S. S. Xie, Y. Gao [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 2004. — V.267, №1–2. — P. 177–183.
136. DiDomenico M. Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical and nonlinear optical effects / M. DiDomenico, S. H. Wemple // *Journal of Applied Physics*. — 1969. — V.40, №2. — P. 720–734.
137. Kidowaki H. Fabrication and evaluation of CuO / ZnO heterostructures for photoelectric conversion / H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama // *IJRRAS* . — 2012. — V.13, №1. — P. 67–72.
138. Bhaumik A. Copper oxide based nanostructures for improved solar cell efficiency / A. Bhaumik, A. Haque, P. Karnati [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2014. — V.572. — P. 126–133.
139. Kumar V. Copper oxide based low cost thin film solar cells / V. Kumar, S. Masudi-Panah, C. C. Tan [et al.] // *IEEE*. — 2013. — P. 443–445.
140. Wick R. Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion with Cu_2O / R. Wick, S. D. Tilley // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — V.119, №47 — P. 26243-26257
141. Ievskaya Y. Fabrication of ZnO/Cu_2O heterojunctions in atmospheric

- conditions: improved interface quality and solar cell performance / Y. Ievskaya, R. L. Z. Hoye, A. Sadhanala[et al.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2015. — V.135. — P. 43–48.
142. Nishi Y. High-efficiency Cu₂O-based heterojunction solar cells fabricated on thermally oxidized copper sheets / Y. Nishi, T. Miyata // *Conference (PVSC)*, — 2011. — P. 266–270.
143. Ogwu A. Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering / A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel // *Journal of achievements in*. — 2007.
144. Masudy-Panah S. Impact of metal contact on the performance of cupric oxide based thin film solar cells / S. Masudy-Panah, V. Kumar, C. C. Tan [et al.] // 2013. — P. 378–380.
145. Oku T. Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells / T. Oku, R. Motoyoshi, K. Fujimoto [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 2011. — V.72, №11. — P. 1206–1211.
146. Rios-Flores A. Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF₂Cl gas / A. Rios-Flores, O. Arés, J. Camacho[et al.] // *Solar Energy*. — 2012.
147. Scheer R. Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices / R. Scheer, W. Schock. — Weinheim: WILEY-VCH, 2011— P. 368.
148. Lisitski O. L. Thin-film polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction / O. L. Lisitski, M. E. Kumekov, S. E. Kumekov, E. I. Terukov // *Semiconductors*. — 2009. — V.43, №6. — P. 765–767.
149. Adilov S. R. Model of the formation of a polycrystalline n-ZnO/p-CuO heterojunction / S. R. Adilov, M. E. Kumekov, S. E. Kumekov, E. I. Terukov // *Semiconductors*. — 2013. — V.47, №5. — P. 655–656.
150. Wong T. Current status and future prospects of copper oxide heterojunction solar cells / T. Wong, S. Zhuk, S. Masudy-Panah, G. Dalapati // *Materials*. — 2016. — V.9, №4. — P. 271.

151. Handbook of photovoltaic science and engineering / ed. A. Luque, ed. S. Hegedus. — Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010 . — P. 1162.
152. Scheer R. Introduction / R. Scheer, H. Schock // Chalcogenide Photovoltaics. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. — P. 1–8.
153. Dobrozhan O. A. Optical and Recombination Losses in Thin Film Solar Cells Based on Heterojunctions n-ZnS (n-CdS) / p-CdTe with Current Collecting Contacts ITO and ZnO / O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, V. V. Grynenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. — 2014. — V.6, №4. — P. 4035-1-4035–8.
154. Kasap S. O. Optoelectronics and photonics : principles and practices / S. O. Kasa P. — New Jersey: Prentice-Hall, 2001. — P. 340.
155. Adachi S. Handbook of physical properties of semiconductors / S. Adachi. — Boston : Kluwer Academic Publishers, 2004 — P. 472.
156. Mykytyuk T. I. Limitations on thickness of absorber layer in CdS/CdTe solar cells / T. I. Mykytyuk, V. Y. Roshko, L. A. Kosyachenko, E. V. Grushko // Acta Physica Polonica A. — 2012. — V.122, №6. — P. 1073–1076.
157. Kosyachenko L. Current-voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells / L. Kosyachenko, T. Toyama // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2014. — V.120. — P. 512–520.
158. Kosyachenko L. A. Problems of efficiency of photoelectric conversion in thin-film CdS/CdTe solar cells / L. A. Kosyachenko // Semiconductors. — 2006. — V.40, №6. — P. 710–727.
159. Rakhshani A. E. The role of space-charge-limited-current conduction in evaluation of the electrical properties of thin Cu₂O films / A. E. Rakhshani // Journal of Applied Physics. — 1991. — V.69, №4. — P. 2365–2369.
160. Zhao Q. X. Properties of shallow donors in znmgo epilayers grown by metal organic chemical vapor deposition / Q. X. Zhao, X. J. Liu, P. O. Holtz // Journal of Applied Physics. — 2014. — V.116, №18.

161. Balkanski M. Semiconductor physics and applications / M. Balkanski, R. F. (Richard F. Wallis. — Oxford University Press, 2000. — P. 487.
162. Kosyachenko L. Current-voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells / L. Kosyachenko, T. Toyama // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2014. — V.120, №PART B. — P. 512–520.
163. Scheer R. Chalcogenide photovoltaics : physics, technologies, and thin film devices / R. Scheer, H. W. (Hans-W. Schock, Wiley InterScience (Online service). — Wiley-VCH, 2011. — P. 368.
164. Mohamed H. A. Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses / H. A. Mohamed // Journal of Applied Physics. — 2013. — V.113, №9. — P. 93105.
165. Ito K. An overview of CZTS-based thin-film solar cells / K. Ito // Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells. — Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2015. — P. 1–41.