

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Д'яченко Олексій Вікторович**

УДК 523.72:620.91;546.562-31;621.383

**Оптимізація структурних, електричних та оптичних характеристик  
шарів тонкоплівкових сонячних елементів на основі  
оксидів Mg, Zn, Cu, отриманих спреї-піролізом**

Спеціальність 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Сумському державному університеті  
Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор  
**Опанасюк Анатолій Сергійович**,  
завідувач кафедри електроніки і комп'ютерної  
техніки Сумського державного університету.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор  
**Пономарьов Олександр Георгійович**,  
в. о. завідувача відділу фізики пучків заряджених  
частинок Інституту прикладної фізики  
НАН України;

доктор технічних наук, доцент  
**Зайцев Роман Валентинович**,  
завідувач кафедри фізичного матеріалознавства  
для електроніки та геліоенергетики  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут».

Захист відбудеться « » липня 2019 року о 10-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус БЦ, ауд. 307.  
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ.  
Режим доступу: <https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/specialized-council/111-55-051-02.html>

Автореферат розісланий « » травня 2019 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Ю. О. Шкурдода

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Останніми роками оксидні матеріали набувають усе більшого застосування при створенні інтегральних схем в опто-, акусто- та мікроелектроніці, геліоенергетиці та в ряді інших галузей сучасної промисловості. Це насамперед пояснюється рядом унікальних фізико-хімічних характеристик цих матеріалів. Так, оксид магнію – одна з найбільш широкозонних сполук групи  $A_2B_6$  ( $E_g = 7,3$  eВ), набув широкого практичного застосування як хімічно стабільний буферний шар для вирощування високотемпературних надпровідників і фероелектричних матеріалів, як діелектричний шар у плазмових панелях, як діелектрик, альтернативний  $SiO_2$ , для використання в електричних колах високої ємності та ін. Крім того, цей оксид широко використовують як просвітлювальний шар сонячних елементів (СЕ), матеріал затворів МОН-транзисторів тощо.

Легування оксиду магнію ( $MgO$ ) ізовалентною домішкою  $Zn$  або оксиду цинку ( $ZnO$ ) домішкою  $Mg$  дозволяє керувати фізичними властивостями одержаного твердого розчину  $Zn_{1-x}Mg_xO$  (ZMO). Так, змінюючи концентрацію  $Mg$  в матеріалі, можна варіювати його період ґратки, ширину забороненої зони (ЗЗ) та роботу виходу електрона від значень, характерних для гексагонального  $ZnO$ , до кубічного  $MgO$ , оптимізуючи при цьому міжфазну межу гетеропереходу (ГП), створеного з використанням твердого розчину та значення розривів зон  $\Delta E_c$  і  $\Delta E_v$  на його зонній діаграмі. Оскільки радіуси іонів  $Zn^{2+}$  (0,060 нм) та  $Mg^{2+}$  (0,057 нм) дуже близькі, то  $Zn$  легко може бути включений в елементарну комірку  $MgO$  без будь-яких істотних структурних деформацій матеріалу.

Оксиди міді ( $Cu_xO$ ) є перспективними матеріалами фотовольтаїки. В основному для створення СЕ на їх основі використовують дві фази цієї сполуки  $CuO$  і  $Cu_2O$ .  $CuO$  – це напівпровідниковий матеріал із шириною ЗЗ, що залежно від умов одержання змінюється від 1,30 eВ до 1,44 eВ, тоді як  $Cu_2O$  – матеріал зі значенням  $E_g = (2,0 - 2,6)$  eВ. Ширина ЗЗ першого матеріалу відповідає оптимуму Шоклі – Квайзера, в той час як сполука  $Cu_2O$  є прозорою у видимій області спектра, що робить можливим створення фотогенеруючих приладів, які можуть використовуватися як накладки на вікна, екрани моніторів, ноутбуків, смартфонів та інших гаджетів. Крім того, на відміну від традиційних сполук, що використовуються у СЕ ( $CdS$ ,  $Si$ ,  $CdTe$ ,  $CIGS$ ), складові зазначених оксидних матеріалів є широкопоширеними в земній корі, а хімічні елементи, що входять до їх складу ( $Mg$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ), – дешевими у видобутку.

Сучасні тонкоплівкові СЕ звичайно створюють із використанням ГП. При цьому як матеріал вікна та струмопровідного фронтального контакту до шарів  $Cu_xO$  найчастіше застосовують оксид індію олова (ІТО) або  $ZnO$  легований алюмінієм (AZO). Однак ефективність перетворення енергії СЕ на основі ГП  $n-ZnO / p-Cu_2O$  у наш час не перевищує 1,53 %, в той час як для фотоперетворювачів (ФЕП) із конструкцією  $n-ZnO / p-CuO$  одержані значення ККД, що становлять лише 3,83 %. Це пов'язано зі значною невідповідністю періодів ґратки контактуючих матеріалів та утворенням на гетеромежі міжфазних станів із великою концентрацією. Однак нещодавно була доведена перспективність використання переходів  $n-ZnO / p-CuO$  в електроніці та геліоенергетиці. Встановлено, що відповідно до особливостей кристалічних ґраток оксидів міді (моноклінна,  $a = 0,4684$  нм,  $b = 0,3425$  нм,

$c = 0,5129$  нм) і цинку (гексагональна,  $a = 0,3249$  нм,  $c = 0,5206$  нм) існує можливість створення практично бездефектного ГП на їх основі. При цьому необхідно здійснити орієнтований ріст шарів CuO на поверхні кристалів ZnO, поєднавши грань (100) CuO з гранню (101) ZnO. На жаль, у випадку ГП  $n$ -ZnO/ $p$ -CuO міжфазна межа швидше за все завжди залишається високодефектною. Однак використання твердого розчину ZMO замість ZnO може дати можливість вирішити й цю проблему. Перевагами SE третього покоління на основі оксидних матеріалів є стабільність в атмосфері, нетоксичність та низька вартість виготовлення приладів.

Для одержання плівок напівпровідникових сполук, зокрема  $Cu_xO$  та ZMO, застосовують велику кількість різних методів: імпульсне лазерне й термічне нанесення, магнетронне і високочастотне катодне розпилення, хімічне осадження з газової фази, спрей-піроліз та інші. Останнім часом велику увагу приділяють хімічним методам нанесення тонких шарів оксидів металів, одним з яких є метод спрей-піролізу. Цей метод є одним із найбільш перспективних для осадження плівок напівпровідників завдяки своїй простоті та дешевизні, оскільки ця технологія є безвакуумною, великій швидкості нанесення шарів і можливості одержання конденсатів на підкладках великої площі з різних вихідних матеріалів.

Таким чином, проблеми, пов'язані з розробкою фізичних основ керування структурно-чутливими властивостями тонких шарів оксидів цинку, магнію та міді, оптимізацією їх структурних, оптичних та електрофізичних властивостей, а також оптимізацією конструкції ФЕП на основі ГП  $n$ -ZMO /  $p$ -CuO із струмознімальними шарами ITO (AZO) та подальшим розробленням фізико-технологічних умов нанесення активних шарів приладів (ZMO та  $Cu_xO$ ) з контрольованими властивостями, одержаних методом пульсуючого спрей-піролізу, є актуальними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана в науково-дослідній лабораторії «Оптоелектроніки та геліоенергетики» кафедри електроніки і комп'ютерної техніки Сумського державного університету. Результати роботи одержані в рамках держбюджетних НДР № 0113U000131 (2013–2015 рр.) «Одержання та оптимізація властивостей наноструктур і плівок сполук  $A_2B_6$  та їх твердих розчинів для пристроїв оптоелектроніки, спітроніки та геліоенергетики» (виконавець); № 0116U002619 (2016–2018 рр.) «Синтез, дослідження та оптимізація властивостей плівок халькогенідів кадмію та цинку легованих рідкісноземельними та ізовалентними домішками» (виконавець); комплексної держбюджетної НДР № 0115U003242 (2015–2017 рр.) «Розробка наукових основ одержання детекторів іонізуючого випромінювання та сонячних елементів на основі CdTe, легованого ізовалентними домішками 3d-металів (Mn, Zn)»; у рамках підтеми № 0115U000665с (2015–2017 рр.) «Структурні, оптичні та електричні характеристики тонких і товстих плівок твердих розчинів CdTe з ізовалентними домішками (Mn, Zn) для високоефективних детекторів іонізуючого випромінювання та сонячних елементів» (відповідальний виконавець); № 0117U003929 (2017–2020 рр.) «Синтез та оптимізація властивостей напівпровідникових плівок  $Cu_2ZnSn(Ge)SSe_4$ , одержаних безвакуумними методами, для сонячних перетворювачів третього покоління» (відповідальний виконавець); спільного українсько-литовського науково-дослідного проекту № М/80-2018

«Оптимізація структури і фазового складу сполук  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  та  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  для пліткових сонячних елементів третього покоління» (виконавець); індивідуального гранту для стажування в університеті Соганг (м. Сеул, Південна Корея, 2015 р.).

**Мета і завдання дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягає у визначенні ефективності та основних фотоелектричних характеристик СЕ на основі ГП  $n\text{-ZMO} / p\text{-Cu}_x\text{O}$  із фронтальними струмознімальними прозорими шарами  $n\text{-ITO}$ , AZO; встановленні загальних закономірностей впливу фізико-технологічних умов нанесення функціональних шарів оксидів Mg, Zn, Cu методом пульсуючого спреї-піролізу на структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості для оптимізації їх характеристик із метою подальшого використання як базових шарів ФЕП; створенні прототипу приладу на основі ГП  $n\text{-ZMO} / p\text{-CuO}$  та визначенні його електричних властивостей.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі науково-прикладні **завдання**:

- провести моделювання темнових і світлових ВАХ СЕ на основі ГП  $\text{ZMO}/\text{Cu}_x\text{O}$  з використанням програмного пакета SCAPS та визначити оптимальні конструктивні параметри таких приладів;

- визначити вплив оптичних і рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах приладу на внутрішній ( $Q_{int}$ ) та зовнішній ( $Q_{ext}$ ) квантовий вихід, густину струму короткого замикання ( $J_{KЗ}$ ) та ефективність ( $\eta$ ) ФЕП на основі ГП  $n\text{-ZMO} / p\text{-Cu}_x\text{O}$  із фронтальними контактами ITO, AZO;

- розробити експериментальну автоматизовану установку для осадження шарів оксидів металів, твердих розчинів та ГП на їх основі з контрольованими фізичними параметрами методом пульсуючого спреї-піролізу;

- провести комплексне дослідження впливу фізико-технологічних параметрів нанесення тонких шарів MgO, ZMO, CuO на їх структурні, субструктурні характеристики, фазовий склад та оптичні властивості;

- визначити оптимальні умови одержання цих плівок із контрольованими характеристиками, придатних для приладового використання, у відповідності до величин, розрахованих у результаті моделювання;

- провести комплексне дослідження структурних і субструктурних характеристик шарів ZMO, CuO як компонентів прототипу СЕ;

- вивчити основні параметри, що характеризують механізми струмоперенесення у ГП  $n\text{-ZMO} / p\text{-CuO}$ .

**Об'єкт дослідження** – процеси структуро- і фазоутворення в екологічно безпечних оксидних матеріалах сонячних елементів третього покоління, процеси пов'язані з оптичними та рекомбінаційними втратами у фотоперетворювачах на основі гетеропереходів.

**Предмет досліджень** – структурні, субструктурні, електрофізичні та оптичні властивості тонких шарів MgO,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  (ZMO) та CuO, одержаних методом пульсуючого спреї-піролізу на неорієнтованих підкладках при різних фізико-технологічних умовах. Основні фотоелектричні характеристики сонячних елементів із гетеропереходами  $n\text{-ZMO} / p\text{-Cu}_x\text{O}$ .

Відповідно до поставлених завдань використовували такі **методи одержання та дослідження** зразків: нанесення тонких шарів методом пульсуючого спреї-піролізу, синтез наночастинок поліоліним синтезом, моделювання основних фотоелектричних характеристик СЕ за допомогою програмного середовища SCAPS, розрахунок оптичних і рекомбінаційних втрат у функціональних шарах плівкових ФЕП, метод рентгеноструктурного аналізу (РСА), сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ), атомно-силову мікроскопію, рентгенівський спектральний мікроаналіз (EDAX), дослідження раманівського розсіювання світла в тонких шарах; фотолюмінесцентні (ФЛ) дослідження.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. У результаті моделювання процесів фотоперетворення світла в СЕ на основі ГП  $n\text{-ZMO} / p\text{-Cu}_x\text{O}$  з використанням програмного пакета SCAPS та фізичних процесів, пов'язаних з оптичними й рекомбінаційними втратами в таких приладах, уперше встановлено, що максимальну ефективність мають ФЕП із віконним шаром із твердого розчину ZMO за умови, що  $x \sim 0,3$ . Визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на густину струму короткого замикання й ефективність перетворення сонячної енергії приладом.

2. Уперше визначено вплив фізико-технологічних параметрів нанесення тонких плівок MgO з використанням вихідного розчину, що містив хлорид магнію, методом пульсуючого спреї-піролізу на їх структурні, субструктурні, оптичні властивості. Встановлені оптимальні умови одержання плівок із контрольованими і відтворюваними характеристиками, придатними для приладового використання.

3. Визначено вплив структурно-фазового стану плівок MgO, ZMO та CuO на їх оптичні характеристики (спектральні залежності коефіцієнтів пропускання і поглинання, ширину ЗЗ матеріалу, коефіцієнти заломлення й екстинкції тощо). Показано, що шари оксидів мають високі значення коефіцієнта пропускання (80 – 90 %), розраховано оптичну ширину ЗЗ зразків ZMO залежно від вмісту магнію.

4. На основі узагальнених даних про моделювання рекомбінаційних та оптичних втрат, структурних і субструктурних характеристик, фазового складу та оптичних властивостей створено прототип ФЕП із конструкцією ITO /  $n\text{-ZMO} / p\text{-CuO} / \text{Cu}$  та виміряні його темнові ВАХ при різних температурах. Визначено коефіцієнт ідеальності ВАХ, значення висоти потенціального бар'єра на ГП, що виявилися досить близькими до розрахованих теоретично на основі аналізу побудованої зонної діаграми переходу.

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані в дисертаційній роботі результати мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Нові дані про кристалічну структуру, субструктурні особливості, а також морфологію поверхні тонких шарів MgO, ZMO та CuO, їх електрофізичні та оптичні характеристики залежно від фізико-технологічних режимів осадження сприяють подальшому розвитку основ матеріалознавства бінарних оксидних сполук і твердих розчинів на їх основі.

Розроблена в рамках виконання дисертаційної роботи автоматизована лабораторна установка дозволяє отримувати тонкі шари сполук оксидів металів і твердих розчинів різного хімічного складу та ГП на їх основі як в атмосфері, так і в

газовому середовищі з контрольованими властивостями для приладового використання в областях опто- та мікроелектроніки, геліоенергетики та сенсоріки.

На основі дешевих у видобутку, поширених у природі та екологічно безпечних сполук створено прототип СЕ третього покоління. Проведені розрахунки рекомбінаційних та оптичних втрат світла, моделювання основних робочих характеристик СЕ на основі ГП  $n$ -ZMO /  $p$ -CuO із струмознімальними шарами  $n$ -ІТО (AZO) можуть бути використані в подальшому для підвищення їх ефективності.

**Особистий внесок дисертанта** полягає в самостійному знаходженні та аналізі джерел літератури, що стосуються дисертаційного дослідження. Поставлення мети та завдання дослідження, вибір експериментальних і теоретичних методик, обговорення одержаних результатів проводили разом із науковим керівником – професором Опанасюком А. С. Автор особисто осаджував тонкі шари оксидів магнію, міді та твердих розчинів ZMO для проведення структурних, електрофізичних та оптичних досліджень, вивчав оптичні характеристики нанесених шарів та здійснював обробку одержаних результатів. Дисертант проаналізував теоретичні моделі моделювання ГП на основі сполук  $A_2B_6$  та визначив їх оптимальні базові параметри. Дослідження структурних властивостей тонких шарів методом РСА було проведено за допомогою і консультації старшого наукового співробітника ІПФ НАНУ Кузнецова В. М. Дослідження спектрів раманівського розсіювання та фотолюмінесценції, а також його інтерпретація проведені за допомогою професора університету Соганг (Сеул, Півд. Корея) Чеонга Х. та наукового співробітника цього університету Нам Д. За результатами дисертаційної роботи особисто автором підготовлені статті [3, 4], тези доповідей [6–11, 14–31] та патенти [12–13]. Статті [1, 2, 5] написані у співавторстві. Основна частина одержаних результатів представлена автором на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, форумах та семінарах. Усі наукові положення і висновки, винесені на захист, належать авторові дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідалися та були представлені на наступних конференціях і семінарах: науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, 2014 р., 2015 р., 2016 р., 2017 р., 2018 р.); Міжнародній конференції студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014» (Львів, 2014 р.), Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем «ICPTTFN-XV» (Івано-Франківськ, 2015 р.), Third international symposium on semiconductor materials and devices (Ченнаї, Індія, 2015 р.), конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкар'євські читання – 2015» (Київ, 2015 р.), Третій Міжнародній науково-практичній конференції «НАНО-2015» (Львів, 2015 р.), Українсько-польській науково-практичній конференції «ЕЛІТ-2015» (Львів, 2015 р.), International Young Scientists Forum on Applied Physics «YSF-2015» (Дніпропетровськ, 2015 р.), 7-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 2016 р.), Fourth international symposium on semiconductor materials and devices (Колката, Індія, 2017 р.), 7<sup>th</sup> International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers «CAOL-2016» (Одеса, 2016 р.), International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties» (Львів, 2014 р., 2015 р.), IEEE International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (Загока, 2017 р., 2018 р.), VIII

Українській науковій конференції з фізики напівпровідників «УНКФН-2018» (Ужгород, 2018 р.), III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (Дніпро, 2018 р.).

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковані в 31 науковій праці, серед яких 5 статей у наукових журналах та 6 статей у матеріалах конференцій, 18 тез доповідей, 2 патенти на корисну модель. Вісім праць надруковані у виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus і Web of Science Core Collection.

**Структура і зміст роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та переліку використаних джерел. Дисертація викладена на 216 сторінках друкованого тексту, з яких 150 сторінок основного тексту, та містить 65 рисунків і 26 таблиць. Список використаних джерел складається з 277 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено її об'єкт та предмет, розкрито наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У **першому розділі** «Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок MgO, ZnO, ZMO, CuO та гетеропереходи на їх основі» наведено основні характеристики досліджених сполук і розглянуто сфери їх приладового застосування. Показано, що завдяки своїм унікальним електрофізичним властивостям ці сполуки набули широкого використання в приладах нано-, опто-, мікроелектроніки, сенсоріки, геліоенергетики. Зокрема, оксиди MgO, ZnO та CuO є перспективними матеріалами для використання як функціональні шари ФЕП третього покоління.

Плівки та наноструктури оксидів металів, зокрема магнію, цинку та міді, одержують різними методами, як фізичними, так і хімічними. Останнім часом під час нанесення шарів оксидів металів усе більшу увагу почали привертати саме хімічні методи, зокрема метод спреї-піролізу. Це проста, економічна, безвакуумна технологія, яка використовується для одержання суцільних, пористих і наноструктурованих плівок, багатшарових структур та порошкової продукції за достатньо низьких температур. Серед способів одержання нанокристалів оксидів перспективною є техніка поліольного синтезу, що дозволяє синтезувати наноматеріал із контрольованими властивостями. Проведено узагальнення складу прекурсорів та фізико-хімічних умов нанесення плівок.

У подальшому в розділі наведені результати існуючих досліджень структурних, оптичних та електричних властивостей плівок оксидів магнію, цинку та міді, одержаних методом спреї-піролізу. Для ефективного практичного застосування в геліоенергетиці полікристалічні плівки оксидів повинні мати однофазну структуру з низьким рівнем макро- та мікрореформацій, дефектів пакування, двійників та дислокацій. Показано, що найбільше впливають на властивості плівок досліджуваних сполук температура підкладки ( $T_s$ ) та концентрація складових у вихідному прекурсорі (Моль), а на властивості плівок твердого розчину ZMO – концентрація цинку в



матеріалі ( $x$ ). Встановлено, що складність одержання плівок ZMO з контрольованим елементним складом обумовлена невивченістю процесів впровадження атомів Mg до кристалічної ґратки ZnO. Ще меншою мірою вивчені властивості приладів, створених на основі ГП із шаром ZMO ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Далі розглядаються існуючі дослідження властивостей ГП із шарами ZMO ( $0 \leq x \leq 1$ ) та  $\text{Cu}_x\text{O}$ . Встановлено, що невідповідність структурних та енергетичних параметрів контактуючих матеріалів сильно впливає на робочі характеристики таких приладів. Таким чином, як показано в розглянутих працях, одним із шляхів покращення характеристик ФЕП на основі багатошарових структур, що містять плівки  $\text{Cu}_x\text{O}$  і ZnO, є узгодження фізичних характеристик шарів, які утворюють ГП. Для цього оксид цинку легують ізовалентною домішкою Mg із певною концентрацією.

У подальшому проведено аналіз праць із моделювання характеристик приладів на основі зазначених сполук. Встановлено, що важливим етапом створення ефективних SE є моделювання фізичних процесів у приладах для оптимізації їх конструкції. Проте сьогодні дослідження, присвячені моделюванню фізичних процесів у приладах на основі ГП ZMO /  $\text{Cu}_x\text{O}$ , відсутні.

Показано, що для підвищення ефективності ФЕП важливою є мінімізація різноманітних втрат енергії у приладах шляхом оптимізації їх конструкції та покращення характеристик окремих шарів. Одночасно визначення впливу оптичних і рекомбінаційних втрат на ефективність приладів на основі ГП ZMO /  $\text{Cu}_x\text{O}$  на цей час зовсім не проводили.

У результаті проведеного аналізу та узагальнення літературних результатів сформульовані мета і завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** «Методика і техніка експериментальних досліджень» наведено інформацію про використані в дисертаційній роботі методи одержання і дослідження структурних, оптичних та електричних характеристик плівок оксидів Mg, Zn, Cu та нанокристалів ZMO, подано методики моделювання основних фотоелектричних характеристик SE на основі ГП  $n$ -ZMO /  $p$ - $\text{Cu}_x\text{O}$  із фронтальними струмозмінальними прозорими шарами  $n$ -ITO, AZO та розрахунку й визначення оптичних і рекомбінаційних втрат у таких приладах.

Моделювання фізичних процесів у SE проведене з використанням програмного пакета SCAPS, розробленого для моделювання в реальному часі основних електричних характеристик (на постійному та змінному струмі) ФЕП із ГП. Наведено методику моделювання темнових і світлових ВАХ, квантового виходу приладів та визначення їх ефективності. Однак розглянута програма не враховує оптичних втрат у функціональних шарах ФЕП. Тому в подальшому наведено методику розрахунку оптичних та рекомбінаційних втрат у SE на основі ГП. Показник відбивання ( $R$ ) від меж двох контактуючих матеріалів було визначено за формулою Френеля. Розрахунок коефіцієнтів пропускання ( $T$ ) світла для шарів ФЕП був проведений на основі коефіцієнтів відбивання світла, враховуючи коефіцієнти поглинання ( $\alpha$ ), а також товщини ( $d$ ) віконного та поглинального шарів приладу:

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

Для того щоб порівняти оптичні втрати у ФЕП з різною конструкцією, для них було визначено коефіцієнт оптичних втрат ( $\Delta$ ). Для розрахунку впливу рекомбінаційних втрат на внутрішній квантовий вихід ( $Q_{int}$ ) приладу було знайдено його складові, а саме дрейфову ( $Q_{drift}$ ) та дифузійну ( $Q_{dif}$ ) за допомогою таких співвідношень:

$$Q_{drift\ p(n)} = \frac{1 + \frac{S}{D_p\ p(n\ n)} \left( \alpha_{p(n)} + \frac{2(V_D - qU)}{w_{p(n)} kT_m} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_p\ p(n\ n)} \left( \frac{2(V_D - qU)}{w_{p(n)} kT_m} \right)^{-1}} - \frac{e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}}}{1 + \alpha_{p(n)} L_n\ p(p\ n)}, \quad (2)$$

$$Q_{dif\ p(n)} = \frac{\alpha_{p(n)} L_n\ p(p\ n) / (\alpha_{p(n)}^2 L_n^2\ p(p\ n) - 1) e^{-\alpha_{p(n)} w_{p(n)}} (\alpha_{p(n)} L_n\ p(p\ n) - ((S_b L_n\ p(p\ n) / D_n\ p(p\ n)) (A - e^{(-\alpha_{p(n)} d_{p(n)} - w_{p(n)})})) + B + \alpha_{p(n)} L_n\ p(p\ n) e^{(-\alpha_{p(n)} (d_{p(n)} - w_{p(n)})}))}{(S_b L_n\ p(p\ n) / D_n\ p(p\ n)) B + A}, \quad (3)$$

де  $A = \cosh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)})$ ,  $B = \sinh((d_{p(n)} - w_{p(n)}) / L_{np(pn)})$ .

Розрахунок дрейфової складової  $Q_{drift}$  дав можливість урахувати швидкість рекомбінації носіїв ( $S$ ) на межі ГП і в області просторового заряду (ОПЗ) ( $w$ ), а дифузійної ( $Q_{dif}$ ) – у квазінейтральній області переходу і на тильному боці поверхні шарів приладу. У подальшому врахування втрат світла на відбивання та поглинання в допоміжних шарах приладу дало можливість визначити зовнішній квантовий вихід ( $Q_{ext}$ ) за співвідношенням  $Q_{ext} = T(\lambda) Q_{int}$ . Після цього було визначено вплив рекомбінаційних та оптичних втрат на основні фотоелектричні характеристики СЕ, а саме на густину струму короткого замикання ( $J_{K3}$ ) і ККД ( $\eta$ ) приладу:

$$J_{K3} = q \sum_i T(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} Q_{int}(\lambda_i) \Delta\lambda_i, \quad (4)$$

$$\eta = \frac{U_{ex} J_{K3} FF}{P_{ex}}. \quad (5)$$

Для одержання функціональних шарів ФЕП було розроблено експериментальну автоматизовану установку для осадження шарів оксидів металів, їх твердих розчинів та ГП з контрольованими фізичними параметрами методом пульсуючого спреї-піролізу. Вперше реалізована можливість отримання багатошарових структур у напівавтоматичному режимі в контрольованому газовому середовищі.

У подальшому враховуючи результати моделювання, визначали оптимальні фізико-технологічні умови нанесення робочих шарів СЕ. Плівки оксидів Mg, Zn, Cu були одержані за допомогою розробленої автором лабораторної установки методом пульсуючого спреї-піролізу з початкових прекурсорів на основі хлоридів металів.

Для дослідження морфології поверхні одержаних плівок було використано методи сканувальної та атомно-силової мікроскопії, а елементний склад визначали методом рентгенівського мікроаналізу із застосуванням енергодисперсійного детектора до сканувального електронного мікроскопа.

Товщина зразків ( $d$ ) була визначена з використанням зондового профілометра Dektak XT. Вимірювання проводили по відношенню до поверхні підкладки без нанесеного напівпровідникового шару.

Структурні, субструктурні характеристики та фазовий аналіз плівок оксидів Mg, Zn, Cu вивчали з використанням методу рентгеноструктурного аналізу. Якість текстури тонких шарів оцінювали за методом Харіса. Розрахунок сталої ґратки  $a$  кубічної фази, а також сталих  $a$  і  $c$  для гексагональної фази матеріалу проводили за допомогою екстраполяційного методу Нельсона – Рілі, за формулами:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (6)$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}, \quad (7)$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + l^2}. \quad (8)$$

Значення об'єму елементарної комірки матеріалів MgO, ZnO, CuO було розраховане з використанням таких співвідношень:  $V_{\text{ком(куб)}} = a^3$ ,  $V_{\text{ком(гекс)}} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$ .

Визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) та рівня мікрдеформацій було проведено рентгенографічно за фізичною півшириною дифракційних ліній. Розділення дифракційного уширення на фізичну та інструментальну складові проведено за допомогою апроксимації профілів рентгенівських ліній функціями Коші і Гаусса, з подальшим застосуванням графічного методу Холла, що дозволяє виділити внески від уширення, зумовленого мікрдеформаціями і дисперсністю ОКР. Рівень мікрдеформацій та розміри ОКР у плівках визначали також методом апроксимації з поданням рентгенівської лінії потрібної згорткою. За розрахованими значеннями мікрдеформацій обчислювали також величину мікронапружень  $\sigma = \varepsilon E$  (де  $E$  – модуль Юнга) у плівках та оцінювали загальну концентрацію дислокацій ( $\rho$ ), в об'ємі ( $\rho_v$ ) та на межах ( $\rho_L$ ) ОКР.

Оптичні властивості плівок MgO, ZnO, ZMO та CuO визначали за допомогою спектрофотометра UV-Vis 721G. У процесі досліджень вимірювали спектри пропускання  $T(\lambda)$  плівок. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання шарів розраховували за формулою  $\alpha(\lambda) = -\lg(T(\lambda))/d$ , де  $d$  – їх товщина. Ширину 33  $E_g$  оксидних сполук знаходили за спектрами поглинання з використанням такого співвідношення, придатного для прямозонних матеріалів:  $chv = A(hv - E_g)^{1/2}$ .

Зняття спектрів ФЛ плівок MgO проводили у діапазоні  $\lambda = (300-1000)$  нм за кімнатної температури. Як джерело збудження використовували He-Cd-лазер з потужністю  $\sim 4$  мВт. Раманівську спектроскопію проводили за допомогою спектрофотометра TRIAX 550 (1800 зміщень/мм) за кімнатної температури (297 К). Як джерело збудження використовували гелій-кадмієвий лазер, довжина хвилі якого становила 441,6 нм.

У третьому розділі «Оптимізація конструкції тонкоплівкових фотоперетворювачів третього покоління з поглинальним шаром оксиду міді» наведені результати моделювання світлових ВАХ та визначення основних робочих характеристик СЕ з конструкціями AZO / ZMO / CuO і AZO / ZMO / Cu<sub>2</sub>O, а також встановлено вплив оптичних і рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах таких ФЕП на їх характеристики, визначені оптимальні конструкції приладів та їх ефективність.

На рис. 1 подані узагальнені залежності фактора заповнення ВАХ і ККД розглянутих СЕ від робочої температури, товщини поглинального й віконного шарів приладів та вмісту магнію у твердому розчині ZMO, одержані з використанням програмного пакета SCAPS. У результаті моделювання фізичних процесів у приладах було визначено оптимальні конструктивні, технологічні та експлуатаційні параметри, що можуть забезпечити максимальну ефективність ФЕП. Для СЕ з конструкцією AZO / ZMO / CuO вони виявилися такими:  $d_{CuO} = 7-8$  мкм,  $d_{ZMO} = 25$  нм,  $d_{AZO} = 25$  нм,  $x(Mg) = 0,30$ . Для приладу з конструкцією AZO / ZMO / Cu<sub>2</sub>O –  $d_{Cu(2)O} = 5$  мкм,  $d_{ZMO} = 25$  нм,  $d_{AZO} = 25$  нм,  $x = 0,25-0,35$ . Оптимальна температура експлуатації приладу  $T = 290$  К.

На підставі аналізу світлових ВАХ розглянутих структур визначено робочі характеристики СЕ в умовах освітлення AM1,5. Ці значення дорівнюють  $U_{xx} = 0,90$  В,  $J_{K3} = 34,95$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 76,46$  %,  $\eta = 23,89$  % для структури AZO / ZMO / CuO та  $U_{xx} = 1,48$  В,  $J_{K3} = 16,11$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 81,69$  %,  $\eta = 9,63$  % – для структури AZO / ZMO / Cu<sub>2</sub>O.

У подальшому вперше було визначено вплив оптичних та рекомбінаційних втрат у допоміжних шарах ФЕП на основі ГП  $n$ -ZMO /  $p$ -Cu<sub>x</sub>O з фронтальними прозорими струмопровідними контактами ІТО (AZO) на їх основні робочі характеристики:  $Q_{int}$ ,  $Q_{ext}$ ,  $J_{K3}$  та  $\eta$ . Було визначено втрати на відбиття світла в багатошаровій структурі ІТО (ZnO:Al) / ZMO / CuO(Cu<sub>2</sub>O), як з урахуванням, так і без урахування втрат на поглинання світла в допоміжних шарах приладів.

Спектральні залежності коефіцієнта пропускання СЕ зі структурою ІТО (AZO) / ZMO / Cu<sub>x</sub>O розраховані з урахуванням поглинання світла в допоміжних шарах за їх різних товщин наведені на рис. 2 а. Одержані значення коефіцієнта оптичних втрат без урахування та з урахуванням поглинання світла в проміжних шарах приладу для кожної з конструкцій ФЕП наведені в таблиці 1. Встановлено, що втрати світла на поглинання в цих шарах зменшують коефіцієнт його проходження лише на (0,06–0,09) %. Це обумовлено малою товщиною допоміжних шарів ФЕП та великою шириною 33 використаних матеріалів.

Встановлено, що використання струмознімального шару AZO замість традиційного фронтального контакту ФЕП ІТО приводить до незначного збільшення (на (0,6–0,7) %) коефіцієнта пропускання світла до поглинального шару Cu<sub>x</sub>O таких приладів. Також з'ясовано, що збільшення товщини віконного шару від  $d = 25$  нм до  $d = 200$  нм призводить до зростання оптичних втрат у приладі на (0,14–0,15) % (при  $d_{ITO(AZO)} = 100$  (200) нм) як для ФЕП із провідним шаром ІТО, так і AZO.

Значення ширини ( $w$ ) ОПЗ, що виникає на контактній межі ГП, є необхідним для аналізу рекомбінаційних втрат в приладі. Ця різниця потенціалів залежить від концентрації акцепторів у поглиначі, донорів у віконному шарі та висоти контактного

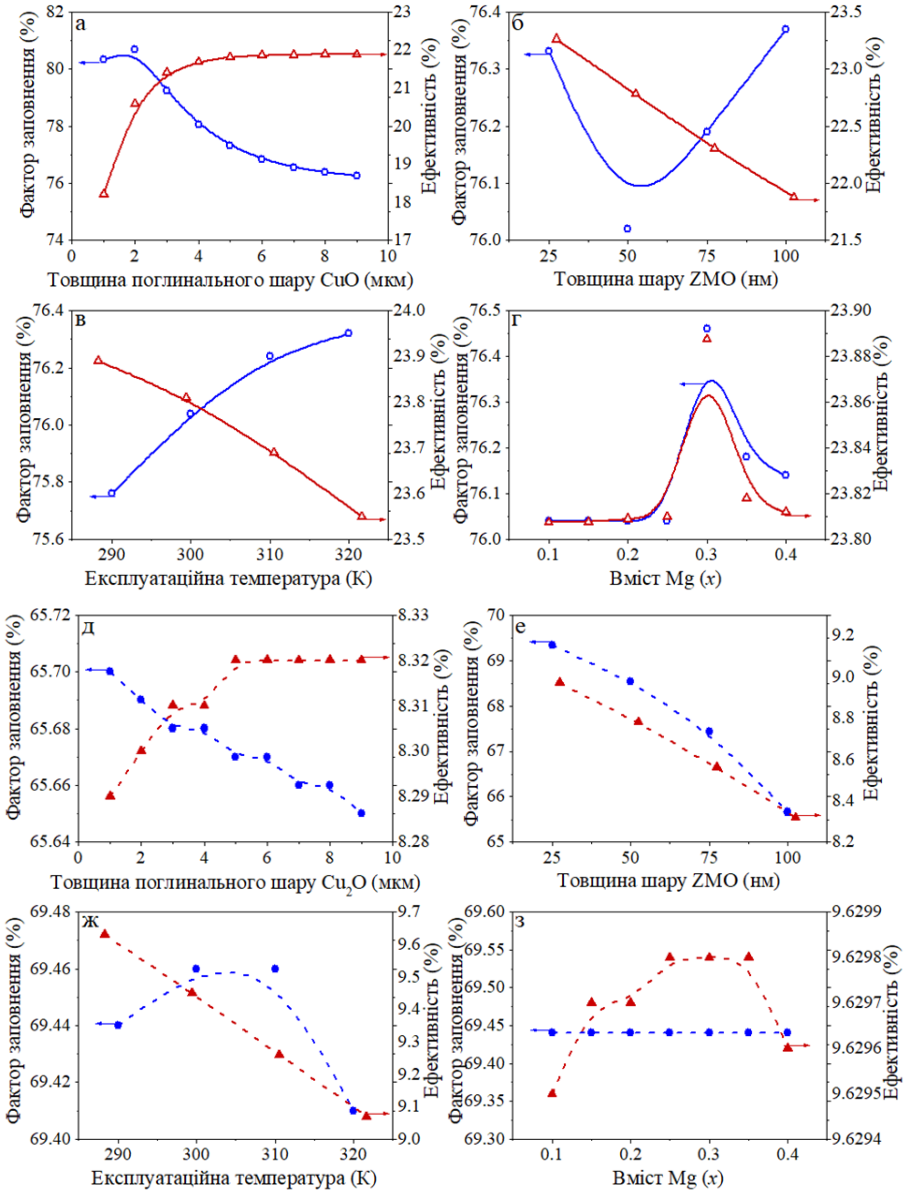


Рисунок 1 – Фактор заповнення (FF) та ККД ( $\eta$ ) SE як функція товщини поглинального шару (а, д); товщини віконного шару ZnO (б, е); експлуатаційної температури (в, ж) та вмісту магнію у твердому розчині (з, з) для приладів із конструкцією AZO/n-ZnO/p-CuO та AZO/n-ZnO/p-CuO

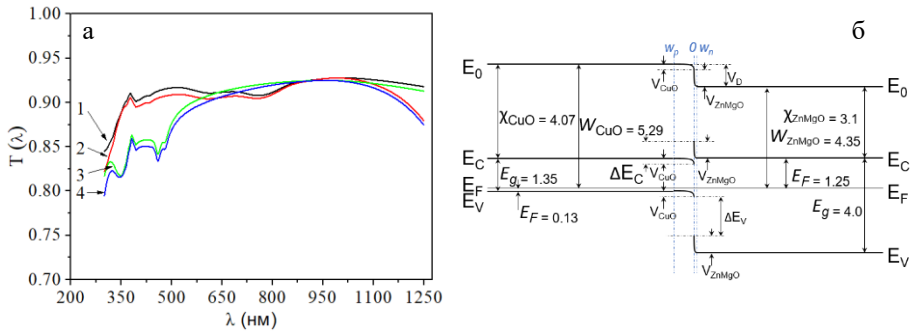


Рисунок 2 – Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання СЕ з конструкцією скло/ІТО/ЗМО/СuО (1), скло/АЗО/ЗМО/СuО (2), скло/ІТО/ЗМО/СuО (3); скло/АЗО/ЗМО/СuО (4) і товщиною струмозмінального та віконного шарів  $d_{AZO(ITO)} = 100$  нм,  $d_{ZMO} = 25$  нм. Ураховано відбиття світла від міжфазних меж та поглинання світла допоміжними шарами приладу (а). Енергетична зонна діаграма ідеального ГП  $n$ -ZMO /  $p$ -CuO (б)

Таблиця 1 – Значення коефіцієнтів поглинання світла та оптичних втрат для СЕ з різною конструкцією

№	Конструкція тонкоплівкової СЕ	Без урахування поглинання світла		Ураховуючи поглинання світла ( $d_{ZMO} = 25$ нм)	
		коефіцієнт оптичних втрат, %	коефіцієнт пропускання світла, %	коефіцієнт оптичних втрат, %	коефіцієнт пропускання світла, %
1	ІТО / MgO / Cu <sub>2</sub> O	12,54	87,46	12,62	84,87
2	АЗО / MgO / Cu <sub>2</sub> O	11,84	88,16	11,90	85,57
3	ІТО / MgO / CuO	10,89	89,11	10,97	86,24
4	ІТО / ZMO / Cu <sub>2</sub> O	10,39	89,61	10,47	86,85
5	АЗО / MgO / CuO	10,17	89,83	10,23	86,95
6	ІТО / ZnO / Cu <sub>2</sub> O	9,82	90,18	9,90	87,38
7	АЗО / ZMO / Cu <sub>2</sub> O	9,77	90,23	9,84	87,47
8	АЗО / ZnO / Cu <sub>2</sub> O	9,24	90,76	9,30	87,96
9	ІТО / ZMO / CuO	9,14	90,86	9,23	87,88
10	ІТО / ZnO / CuO	8,75	91,25	8,83	88,26
11	АЗО / ZMO / CuO	8,51	91,49	8,58	88,50
12	АЗО / ZnO / CuO	8,16	91,84	8,23	88,84

бар'єра на ГП. Оскільки для досліджуваних пар напівпровідників висота бар'єра не відома, то для її розрахунку ми побудували зонні діаграми ГП  $n$ -ZMO /  $p$ -CuO і  $n$ -ZMO /  $p$ -Cu<sub>2</sub>O для випадків малої та великої кількості приповерхневих станів на гетеромежі. Приклад побудови енергетичної зонної діаграми ідеального ГП  $n$ -ZMO /  $p$ -CuO подано на рис. 2 б.

На рис. 3 а наведені типові залежності внутрішнього квантового виходу ( $Q_{int}$ ) СЕ від довжини хвилі випромінювання при  $N_d = 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $N_d = 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

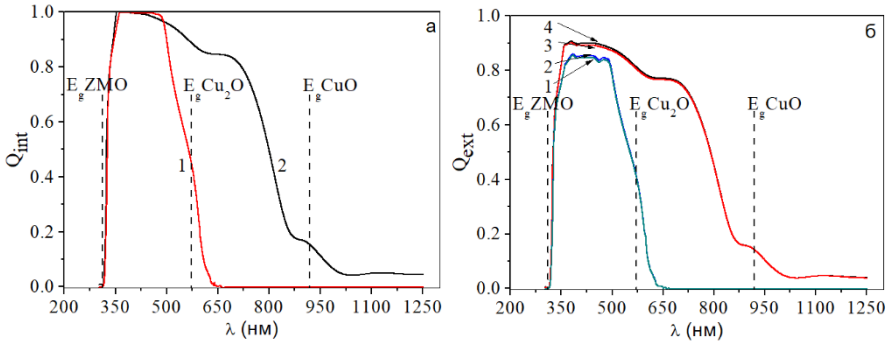


Рисунок 3 – Спектральна залежність внутрішнього квантового виходу ( $Q_{int}$ ) СЕ з поглинальним шаром  $Cu_2O$  (1) і  $CuO$  (2) та віконним шаром ZMO, а також зовнішнього квантового виходу ( $Q_{ext}$ ) СЕ зі структурою AZO / Zn(Mg)O /  $Cu_2O$  (1), ITO / Zn(Mg)O /  $Cu_2O$  (2), AZO / Zn(Mg)O / CuO (3), ITO / Zn(Mg)O / CuO (4)

Як і очікувалося, за енергії фотонів, нижчої ніж ширина  $3Z E_g$  матеріалу, квантовий вихід приладів наближається до нуля.

У подальшому досліджувався вплив оптичних втрат на квантовий вихід приладів. З їх урахуванням ми побудували спектральні залежності зовнішнього квантового виходу ( $Q_{ext}$ ) розглянутих СЕ (рис. 3 б).

Дослідження рекомбінаційних втрат дало можливість визначити, що більшу зовнішню квантову ефективність мали прилади з віконними шарами, які мають більші значення  $E_g$ , зокрема з твердого розчину ZMO. Необхідно зазначити, що під час моделювання швидкість рекомбінації згенерованих світлом носіїв на межі різних ГП вважалася сталою. Проте в реальності концентрація дислокацій невідповідності на межі розглянутих переходів різна, що обумовлює різну швидкість рекомбінації носіїв.

У подальшому ми розрахували значення струму короткого замикання та визначили максимальну ефективність досліджуваних ФЕП. Показано, що врахування загальних (рекомбінаційних та оптичних) втрат енергії (при  $d_{Zn(Mg)O} = 25$  нм та  $d_{AZO(ITO)} = 100$  нм) у різних конструкціях СЕ призводить до зменшення їх  $J_{sc}$  на (8,2–16,6) %. Для визначення впливу цих втрат на максимальний ККД приладів було взято значення напруги холостого ходу, що дорівнює висоті контактної різниці потенціалів на відповідних ГП:  $U_{xx} = (0,87 V)_{CuO}$  та  $(0,5 V)_{Cu_2O}$  – для ZnO,  $U_{xx} = (0,94 V)_{CuO}$  та  $(0,57 V)_{Cu_2O}$  – для шару ZMO, а також  $U_{xx} = (0,59 V)_{CuO}$  та  $(0,22 V)_{Cu_2O}$  – для MgO. До того ж як значення фактора заповнення ВАХ було взяте максимально можливе значення, характерне для реальних СЕ  $FF = 89$  %. На рис. 4 наведені значення ефективності ( $\eta$ ) ФЕП, одержані для приладів із різними струмознімальними, віконними та поглинальними шарами.

Як результат встановлено, що з досліджених конструкцій ФЕП найкращі характеристики мають прилади з поглинальним шаром CuO ( $\eta = (11,31–19,12)$  %), одночасно найбільші значення ефективності показав СЕ із струмознімальним шаром AZO та віконним шаром ZMO ( $\eta = 19,12$  % за товщини  $d_{AZO} = 100$  нм).

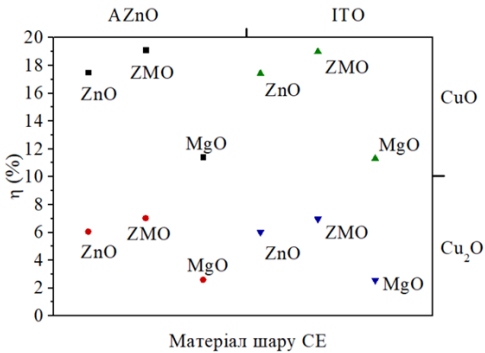


Рисунок 4 – Вплив рекомбінаційних та оптичних втрат на ефективність ФЕП з різною конструкцією, що містить прозорий струмознімальний шар AZO (ліворуч) та ITO (праворуч)

ФЕП із поглинальним шаром  $\text{Cu}_2\text{O}$  через велику ширину ЗЗ поглинального шару порівняно з  $\text{CuO}$ , мають значно нижчі значення ККД ( $\eta = (2,57-7,03) \%$ ), однак можуть бути використані для створення прозорих у видимій області спектра приладів, які накладаються на екрани мобільних телефонів, ноутбуків, інших гаджетів і віконне скло без зниження їх пропускательної здатності для видимого світла.

**Четвертий розділ** «Морфологія поверхні та структурні властивості тонких шарів  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZMO}$  і  $\text{CuO}$ , одержаних методом спреї-піролізу» присвячений вивченню морфологічних особливостей, структурних і субструктурних характеристик та елементного складу одержаних тонких шарів.

З урахуванням результатів моделювання методом пульсуючого спреї-піролізу одержано тонкі шари оксидів  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ . Також синтезовано НЧ твердого розчину  $\text{ZMO}$  поліольним методом для нанесення відповідних плівок за низьких температур підкладки.

Проведені дослідження показали, що суцільні однофазні нанокристалічні плівки оксиду магнію, цинку та міді можуть бути одержані за температур підкладки  $T_s > 663 \text{ K}$ ,  $T_s > 473 \text{ K}$ ,  $T_s > 573 \text{ K}$  відповідно. Мікрофотографії поверхні тонких шарів оксиду міді наведені на рис. 5.

Вплив температури підкладки на розмір ОКР  $L$  (а) та рівень мікрореформацій  $\varepsilon$  (б) у тонких шарах  $\text{MgO}$  наведено на рис. 6. Показано, що залежність рівня мікрореформацій від температури синтезу має характер, подібний до зміни розмірів ОКР. Одночасно мікронапруження у зразках змінюються в інтервалі від  $\sigma = 154 \text{ МПа}$  до  $\sigma = 392 \text{ МПа}$ .

Встановлено, що густина дислокацій на межах ОКР під час підвищення температури підкладки спочатку дещо збільшується, а потім починає зменшуватися, одночасно концентрація дислокацій в об'ємі ОКР дещо збільшується. Унаслідок цього повна концентрація дислокацій у тонких шарах практично не залежить від температури ( $\rho_{L\varepsilon} = (1,02-1,87 \cdot 10^{-16}) \text{ лін/м}^2$ ).

З'ясовано, що досліджені плівки  $\text{CuO}$  мають полікристалічну структуру, а розмір їх кристалітів зі збільшенням температури підкладки зменшується від  $1 \text{ мкм}$  ( $T_s = 573 \text{ K}$ ) до  $200 \text{ нм}$  ( $T_s = 673 \text{ K}$ ). Проте за більш високих температур синтезу розмір зерен тонких шарів зростає, досягаючи значень  $(1,5-2,0) \text{ мкм}$  у шарах нанесених за  $T_s = 723 \text{ K}$ . Розмір ОКР плівок  $\text{CuO}$  змінюється в інтервалі  $L = (18-45) \text{ нм}$



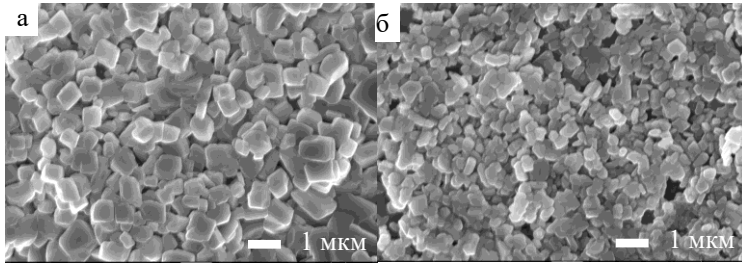


Рисунок 5 – СЕМ зображення поверхні плівок  $\text{CuO}$ , одержаних за  $T_s$ , К: 573 (а), 623 (б)

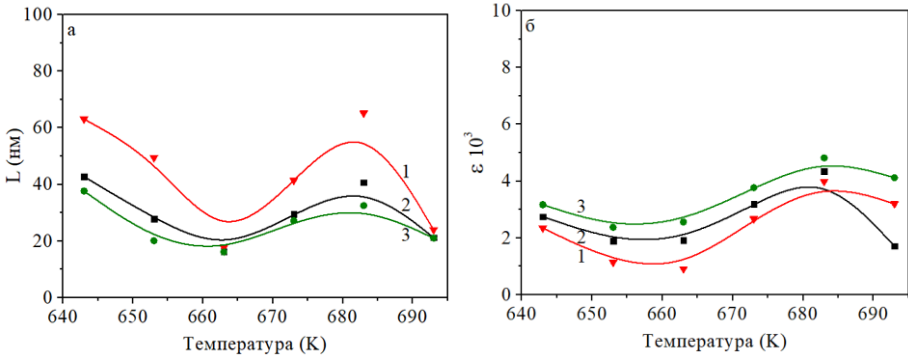


Рисунок 6 – Вплив температури підкладки на розмір ОКР  $L$  (а) та рівень мікрODEформацій  $\varepsilon$  (б) у тонких шарах  $\text{MgO}$ . Розрахунки проведені за допомогою апроксимації Коші (3) та Гаусса (1), а також методом потрійної згортки (2)

за  $T_s = (723\text{--}813)$  К, а потім зростає до 61 нм ( $T_s = 833$  К). До того ж рівень мікрODEформацій слабо зростає від  $\varepsilon = 0,81 \cdot 10^{-3}$  до  $1,45 \cdot 10^{-3}$  в інтервалі зміни  $T_s = (723\text{--}813)$  К, а за  $T_s = 683$  К зростає до значення  $2,76 \cdot 10^{-3}$ .

На рис. 7 наведені дифрактограми від нелегованих і легованих Mg нанокристалів  $\text{ZnO}$ . Показано, що НЧ, одержані з розчину з концентрацією Mg від 0 до 1,0 ат%, є однофазними та містять лише гексагональну фазу  $\text{ZnO}$  зі змінним періодом ґратки, збільшення концентрації Mg у розчині від 5,0 ат% до 20,0 ат% приводить до появи на дифрактограмах відбивань, що відповідають гексагональній фазі  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . У разі нелегованих зразків НЧ мали сферичну форму та діаметр  $D = (15 \pm 3)$  нм. Під час легування оксиду цинку 0,5 ат% Mg нанокристали починають втрачати сферичну форму, утворюючи стрижнеподібну аморфну сітку шириною (70–100) нм. Легування Mg також призводить до зменшення розміру НЧ від  $\sim 19,1$  нм до  $\sim 8,5$  нм. Ці значення збігаються з рентгеноструктурними даними про розмір ОКР у зразках, що свідчить про те, що кристаліти переважно складаються з однієї ОКР.

Результати аналізу складу НЧ методом EDAX, одержані як для нелегованих, так і для легованих Mg нанокристалів  $\text{ZnO}$ , свідчать про успішне включення іонів Mg у кристалічну ґратку оксиду. Елементний розподіл елементів Zn, O, Mg свідчить, що синтезовані нанокристали складаються з елементів Zn і O з випадковим розподілом

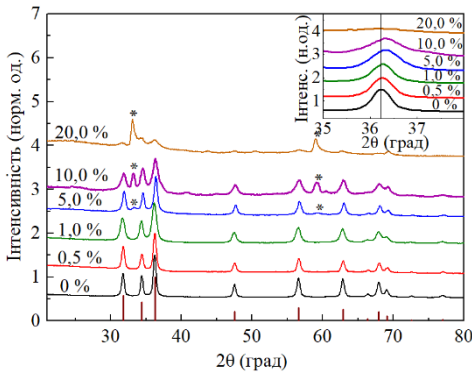


Рисунок 7 – Дифрактограми від нелегованих та легованих Mg нанокристалів ZnO. Вертикальні лінії відповідають положенням відбивань від гексагональної фази ZnO. Зірочками позначені піки фази Mg(OH)<sub>2</sub>. На вставці детально наведено пік (101) фази ZnO при значеннях кута 2θ–36,2

Mg за об'ємом НЧ і з незначними слідами залишкового Cl (до 0,3 ат%), що з'являється від вихідної солі дихлориду магнію під час поліольного процесу. Нелеговані зразки мають високий ступінь стехіометрії ( $\gamma_{\text{ZnO}} = 0,97$ ), тоді як збільшення концентрації домішки Mg у прекурсорі приводить до збільшення концентрації магнію в ґратці оксиду цинку, що досягає межі розчинності 4 ат% за номінального введеного обсягу домішки у прекурсорі 20 ат%. Також легування викликає погіршення стехіометрії синтезованих нанокристалів з  $\gamma = 0,97$  (нелегований зразок) до  $\gamma = 0,51$  (зразки, леговані 20 ат% Mg).

**П'ятий розділ** «Оптичні та електричні властивості тонких шарів MgO, ZMO, CuO та гетероструктур на їх основі» присвячений дослідженню оптичних характеристик плівок і НЧ твердого розчину ZMO, а також електричних властивостей і механізму струмоперенесення крізь ГП *n*-ZMO / *p*-CuO.

На рис. 8 показані спектри пропускання (а, в) і залежність ширини ЗЗ (б, г) плівок MgO та нанокристалів твердого розчину ZMO, синтезованих із різною концентрацією Mg. Унаслідок дослідження оптичних характеристик матеріалу було показано, що шари MgO, нанесені за  $T_s > 663$  К, мають високі значення коефіцієнту пропускання (80–90%). Розраховано оптичну ширину ЗЗ зразків, яка становила  $E_g = (3,64–3,79)$  еВ. Це значно менше, ніж у масивного монокристалічного матеріалу ( $E_g = 7,80$  еВ). Встановлено, що коефіцієнт пропускання світла в шарах ZnO становив  $T = (60–80)$  % у діапазоні довжини хвилі  $\lambda = (430–800)$  нм. Найвищу пропускну здатність мали зразки, одержані за  $T_s = 673$  К. Значення  $E_g$  плівкового матеріалу лежали в інтервалі (3,18–3,30) еВ та залежали від  $T_s$ . Така зміна значень ширини ЗЗ напівпровідників може бути обумовлена зміною розміру зерен у шарах і покращенням їх структурної якості в разі збільшенні  $T_s$ .

Плівки, одержані з НЧ твердого розчину ZMO, мали значно нижчі значення коефіцієнта пропускання. Визначено, що в разі збільшення концентрації домішки Mg у твердому розчині відбувалося збільшення значень ширини ЗЗ матеріалу від 3,40 еВ (0 ат%) до 3,79 еВ (20 ат%). Показано, що на спектрах ФЛ тонких шарів MgO спостерігалися піки випромінювання за довжин хвиль 412 нм (3,00 еВ) та 524 нм (2,38 еВ), пов'язаних з захопленням носіїв заряду позитивно та негативно зарядженими F<sup>-</sup>-центрами.

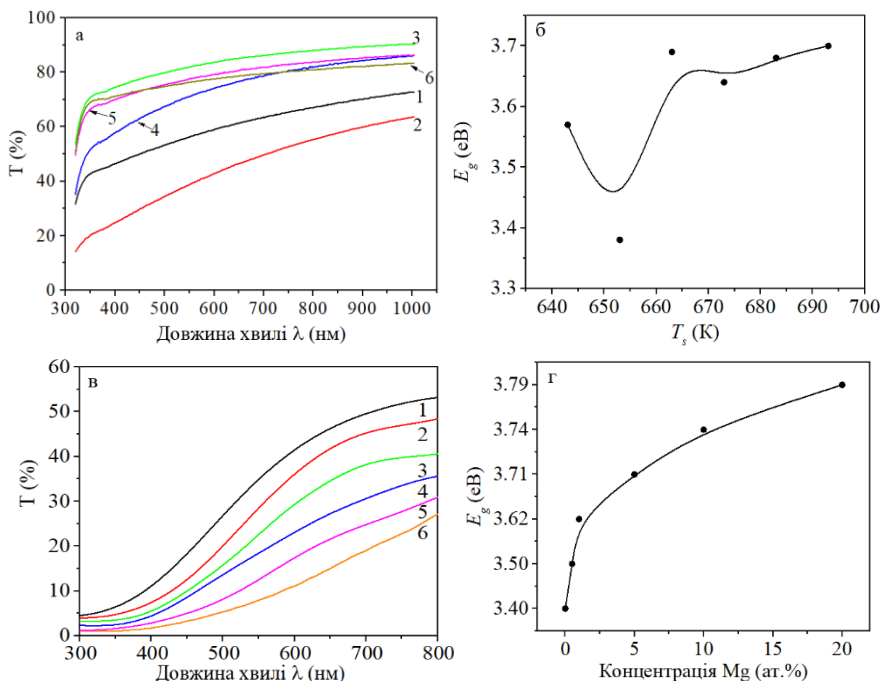


Рисунок 8 – Спектри пропускання (а, в, д) і залежність ширини ЗЗ ( $E_g$ ) (б, г, е) плівок оксиду магнію (а, б), одержаних за температур підкладки  $T_s$ , K: 643 (1), 653 (2), 663 (3), 673 (4), 683 (5), 693 (6) та легованих Mg нанокристалів ZnO, одержаних із різними концентраціями Mg: 0 ат% (1), 0,5 ат% (2), 1,0 ат% (3), 5,0 ат% (4), 10,0 ат% (5), 20,0 ат% (6)

Спектри раманівського випромінювання нелегованих і легованих Mg нанокристалів ZnO в діапазоні частот від  $50 \text{ cm}^{-1}$  до  $800 \text{ cm}^{-1}$ , представлені на рис. 9. Для синтезованих нанокристалів раманівські піки на частотах  $89$ ,  $323$ ,  $370$  і  $432 \text{ cm}^{-1}$  відповідають модам  $E_2^{(\text{low})}$ ,  $E_2^{(\text{high})}-E_2^{(\text{low})}$ ,  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_2^{(\text{high})}$  кристалічної структури гексагонального ZnO відповідно. Найбільший за інтенсивністю пік  $432 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{(\text{high})}$ ), наявний на спектрах усіх синтезованих нанокристалів.

Вставка на рис. 9 демонструє, що пік  $E_2^{(\text{high})}$  лише незначно зміщується до більш високих частот зі збільшенням вмісту Mg у матеріалі. Це свідчить про майже сталий коливальний режим атомів кисню в кристалічній ґратці. З іншого боку, таке невелике зміщення може свідчити про наявність напружень, що виникають унаслідок утворення домішкових дефектів, які порушують ґратку матеріалу. У разі збільшення рівня легування Mg до 5 ат%, на спектрах з'являється додатковий пік на частоті  $392 \text{ cm}^{-1}$ , який можна віднести до моди  $E_u(\text{TO})$  гідроксиду магнію  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Необхідно також зазначити, що інтенсивність найбільшого піку моди  $E_2^{(\text{high})}$  у разі збільшення концентрації Mg зменшується, а його півширина збільшується. Це свідчить про погіршення якості кристалічної структури нанокристалів ZnO, ймовірно, внаслідок утворення нових дефектів у ґратці. Зміщення положення піку моди  $E_2^{(\text{low})}$  у

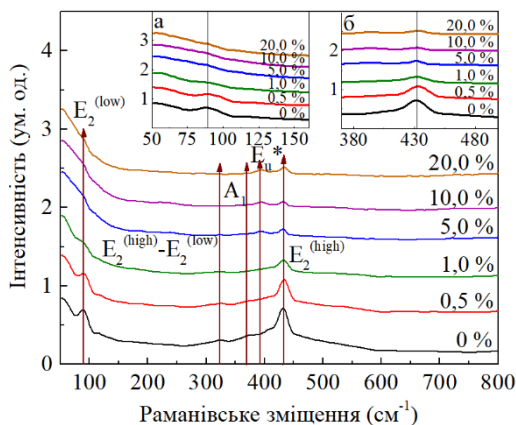


Рисунок 9 – Раманівські спектри від нелегованих та легованих нанокристалів ZnO. На вставках (а) та (б) детально показано поведінку мод  $E_2^{(low)}$  та  $E_2^{(high)}$  фази ZnO, відповідно. Зірочка відповідає режиму  $E_u(TO)$  фази  $Mg(OH)_2$

червону область від  $89 \text{ cm}^{-1}$  до  $91 \text{ cm}^{-1}$ , як показано на вставці (б) рисунка 9, свідчить про успішне включення атомів Mg у ґратку ZnO шляхом заміщення позицій Zn. Таке зміщення можна пояснити як різницею маси між атомами Mg (24,3 а. о. м.) і Zn (65,4 а. о. м.), так і збільшенням сили коливань атомів.

На основі проведеного в розділі 3 числового моделювання та після проведеної оптимізації структурних та оптичних характеристик плівок оксидів Mg, Zn, Cu подальшим етапом була спроба створення робочого прототипу приладу на основі ГП  $n\text{-ZMO} / p\text{-CuO}$ . Конструкція цього СЕ та зовнішній вигляд подано на рисунку 10.

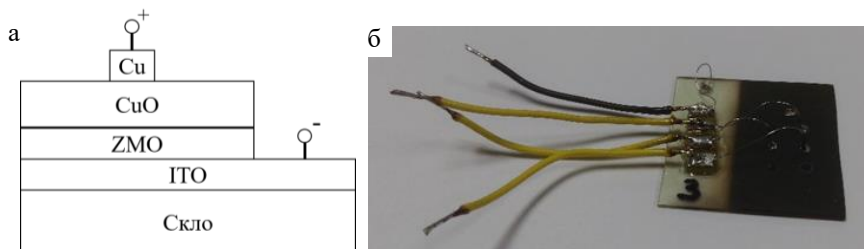


Рисунок 10 – Конструкція СЕ зі структурою «superstrate» на основі ГП  $n\text{-ZMO}/p\text{-CuO}$  (а) та одержаний прототип такого ФЕП (б)

Для вивчення домінуючого механізму струмоперенесення в прототипі СЕ з конструкцією ITO /  $n\text{-ZMO} / p\text{-CuO} / \text{Cu}$  вимірювалися його темнові ВАХ за різних температур. Відповідні ВАХ мали вигляд, характерний для діодних структур, але коефіцієнт випрямлення струму за напруги зміщення  $U = 0,5 \text{ В}$  становив усього  $k = 2, 3$ .

Визначено, що коефіцієнт ідеальності досліджених ГП змінюється в діапазоні  $A = 8,07\text{--}8,26$ . Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на ГП  $U_{k0} = (0,729\text{--}0,745) \text{ eV}$  досить близькі до розрахованих теоретично ( $U_{k0} = 0,94 \text{ eV}$ ).

Спільний аналіз ВАХ, температурної залежності струму насичення  $I_0$  та сталих, що характеризують струмоперенесення в структурі свідчать, що в ГП  $n\text{-ZMO} / p\text{-CuO}$  за напруги зміщення  $U < 0,5 \text{ В}$  реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який за  $U > 0,5 \text{ В}$  змінюється на тунельно-рекомбінаційний.

## ВИСНОВКИ

Проведені в дисертації дослідження дали можливість сформулювати такі узагальнювальні висновки.

1. 3 використанням пакета прикладних програм SCAPS проведено моделювання світлових ВАХ СЕ на основі ГП  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-CuO}$ ,  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-Cu}_2\text{O}$  та визначено їх основні робочі характеристики залежно від конструктивних і технологічних параметрів виготовлення. Вибрана оптимальна конструкція та фізично доцільні товщини функціональних шарів приладів. Для ФЕП із ГП  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-CuO}$  і  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-Cu}_2\text{O}$ :  $d_{\text{CuO}} = (7\text{--}8)$  мкм,  $d_{\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}} = 25$  нм,  $d_{\text{ZnO:Al}} = 25$  нм,  $x = 0,30$  і  $d_{\text{Cu(2)O}} = 5$  мкм,  $d_{\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}} = 25$  нм,  $d_{\text{ZnO:Al}} = 25$  нм,  $x = 0\text{--}0,40$  ( $T = 290$  К) відповідно.

2. Визначені оптичні та рекомбінаційні втрати в тонкоплівкових СЕ на основі вивчених ГП із фронтальними струмознімальними контактами ІТО та ZnO:Al. Показано, що загальні (оптичні та рекомбінаційні) втрати (за  $d_{\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}} = 25$  нм і  $d_{\text{ITO (ZnO:Al)}} = 100$  нм) у різних конструкціях СЕ ведуть до зменшення  $J_{\text{кз}}$  на (8,2–16,6) %.

3. Побудовані енергетичні зонні діаграми відповідних ГП і визначена контактна різниця потенціалів на них у разі малодфектної та високодефектної міжфазної межі. Встановлено, що з досліджених конструкцій ФЕП найкращими виявилися прилади з поглинальним шаром CuO ( $\eta = 11,31\text{--}19,12$  %), до того ж найбільші значення ефективності має СЕ в разі використання ZnO:Al як струмознімального та  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  як віконного шарів; ФЕП із шаром  $\text{Cu}_2\text{O}$  мають значно нижчі значення ККД ( $\eta = (2,57\text{--}7,03)$  %) через велику ширину ЗЗ матеріалу поглинального шару порівняно з CuO.

4. 3 урахуванням результатів моделювання методом пульсуючого спреї-піролізу створені функціональні шари ФЕП на основі плівок оксидів Mg, Zn, Cu. Також поліольним методом синтезовано НЧ і нанесені відповідні плівки. Проведено дослідження морфологічних, структурних, субструктурних властивостей, елементного складу шарів CuO,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) залежно від фізико-технологічних умов отримання. Показано, що:

- досліджені тонкі шари MgO були наноструктурованими. Зі збільшенням температури підкладки розмір кристалітів у плівках збільшувався від (30–40) нм ( $T_s = 643$  К) до (120–160) нм ( $T_s = 673$  К), одночасно розмір ОКР у напрямі [111] в них спочатку зменшувався від  $L = 43$  нм ( $T_s = 643$  К) до 16 нм ( $T_s = 663$  К), а потім зростав до  $L = 41$  нм ( $T_s = 683$  К). Залежність рівня мікрореформацій від температури синтезу має характер, подібний до зміни розмірів ОКР;

- плівки CuO мають полікристалічну структуру, а розмір їх кристалітів зі збільшенням температури підкладки зменшується від 1 мкм ( $T_s = 573$  К) до 200 нм ( $T_s = 673$  К). Однак за більш високих температур синтезу розмір зерен тонких шарів зростає, досягаючи значень (1,5–2,0) мкм у шарах, нанесених за  $T_s = 723$  К.

- НЧ, одержані з розчину з концентрацією Mg від 0 до 1,0 ат%, є однофазними та містять лише гексагональну фазу ZnO зі зміненим періодом ґратки, збільшення концентрації Mg у розчині від 5,0 ат% до 20,0 ат% призводить до появи вторинної фази Mg(OH)<sub>2</sub>. НЧ нелегованого матеріалу мали діаметр  $D = (15 \pm 3)$  нм. Легування

Mg призводить до зменшення розміру наноточок від  $\sim 19,1$  нм до  $\sim 8,5$  нм. Ці значення збігаються з рентгеноструктурними даними про розмір ОКР у зразках, що свідчить про те, що кристаліти переважно складаються з однієї ОКР.

5. Дослідження оптичних властивостей плівок дало можливість установити таке:

- шари MgO, нанесені за  $T_s > 663$  К, мають високі значення коефіцієнта пропускання (80–90 %) та оптичну ширину 33 матеріалу, яка складає  $E_g = (3,64\text{--}3,70)$  еВ;

- плівки ZnO, одержані в інтервалі  $T_s = 473\text{--}673$  К, мають значення коефіцієнту пропускання  $T = (60\text{--}80)$  % у діапазоні  $\lambda = (430\text{--}800)$  нм,  $E_g$  цих шарів знаходиться в інтервалі (3,18–3,30) еВ. Аналіз раманівських спектрів від плівок ZnO підтвердив висновок рентгеноструктурних досліджень про зменшення значень рівнів мікрореформацій, мікронапружень, густини дислокацій у разі збільшення  $T_s$ ;

- показано, що на спектрах фотолюмінесценції тонких шарів MgO спостерігалися піки випромінювання за довжини хвилі 412 нм (3,00 еВ) та 524 нм (2,38 еВ), які пов'язані із захопленням носіїв заряду позитивно та негативно зарядженими F<sup>-</sup>центрами. Саме вони визначають електричні характеристики матеріалу.

6. Створено прототип СЕ з конструкцією ITO / *n*-ZMO / *p*-CuO / Cu та вимірні темнові ВАХ ГП за різних температур. Показано, що в досліджених структурах за напруги зміщення  $U < 0,5$  В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який за  $U > 0,5$  В змінюється на тунельно-рекомбінаційний. Аналіз ВАХ дозволив визначити коефіцієнт ідеальності ВАХ, що лежить у діапазоні  $A = 8,07\text{--}8,26$ , та значення висоти потенціального бар'єра на ГП  $U_{k0} = (0,73\text{--}0,75)$  еВ, які виявилися досить близькими до розрахованих теоретично.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### 1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. **Diachenko O. V.** The influence of optical and recombination losses on the efficiency of thin-film solar cells with a copper oxide absorber layer / **O. V. Diachenko**, O. A. Dobrozhan, A. S. Opanasyuk, M. M. Ivashchenko, T. O. Protasova, D. I. Kurbatov, A. Čerškus // *Superlattices and Microstructures*. – 2018. – Vol. 122. – P. 476–485.

2. **Diachenko O. V.** The performance optimization of thin-film solar converters based on *n*-ZnMgO / *p*-CuO heterojunctions / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, S. S. Patel, C. J. Panchal, P. Suryavanshi, V. A. Kheraj // *Journal of Nano-and Electronic Physics*. – 2017. – Vol. 9, № 4. – P. 04002-1–04002-4.

3. **Diachenko O. V.** Surface morphology, structural and optical properties of MgO films obtained by spray pyrolysis technique / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, N. M. Opanasyuk, O. K. Kononov, D. Nam, H. Cheong // *Acta Physica Polonica A*. – 2016. – Vol. 130, № 3. – P. 805–810.

4. **Diachenko O. V.** Structure and substructure properties of magnesium oxide thin films / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, S. S. Patel, R. R. Desai, C. J. Panchal, P. Suryavanshi // *Invertis Journal of Science & Technology*. – 2016. – Vol. 9, № 2. – P. 72–78.

5. **Diachenko O. V.** Effect of substrate temperature on structural and substructural properties of MgO thin films / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, V. M. Kuznetsov, H. Cheong // *Functional Materials*. – 2015. – Vol. 22, № 4, P. 487–493.

6. **Diachenko O. V.** The structural properties of thin nanocrystalline layers of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  with different Mg composition / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasyuk, I. V. Shelest, N. M. Opanasyuk, A. Čerškus // *Proceedings of 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties*. – 2018. – P. 03TFNM79 (4 pp).

7. Huzenko O. I. Mg doped ZnO nanoinks for printed electronics / O. I. Huzenko, O. A. Dobrozhan, **O. V. Diachenko**, D. I. Kurbatov, A. S. Opanasyuk // *Proceedings of 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties*. – 2018. – 01SPN92 (4 pp).

8. **Diachenko O. V.** The optimization of functional layers of solar cells based on  $n$ -ZnMgO/ $p$ -CuO and  $n$ -ZnMgO/ $p$ -Cu<sub>2</sub>O heterojunctions / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, O. A. Dobrozhan, V. V. Grynenko // *Proceedings of 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties*. – 2017. – P. 04NESP14 (4 pp).

9. **Diachenko O. V.** Investigation of optical properties of magnesium oxide films obtained by spray pyrolysis technique / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, H. Cheong // *2016 IEEE 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2016)*, Odessa, Ukraine, September 12–15, 2016. – P. 31–33.

10. **Diachenko O. V.** Structural features of nanostructured copper oxide thin films, synthesized by spray pyrolysis technique / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasyuk, A. O. Salohub, D. Nam, H. Cheong, Yu. P. Gnatenko // *Proceedings of the International Conferences "Nanomaterials: Applications and Properties"*. – 2015. – Vol. 4, № 1. – P. 01NTF15 (4 pp).

11. **Diachenko O. V.** Structural Properties of Magnesium Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis Technique // **A. V. Dyachenko**, A. S. Opanasyuk, D. I. Kurbatov, S. B. Bolshanina, V. M. Kuznetsov // *Proceedings of the International Conferences "Nanomaterials: Applications and Properties"*. – 2014. – Vol. 3, № 1. – P. 01PCS105 (4 pp).

12. Пат. № 114980 Україна, МПК В 05 В 5/00. Автоматизований пристрій для нанесення плівок напівпровідників та їх твердих розчинів безвакуумним методом / **О. В. Д'яченко**, А. С. Опанасюк, Д. І. Курбатов; заявник та власник Сумський державний університет. – № u201610797; заявл. 27.10.2016; опубл. 27.03.2017, Бюл. № 6.

13. Пат. № 113142 Україна, МПК В 05 D 5/12. Спосіб отримання шарів MgO методом спреї-піролізу / **О. В. Д'яченко**, А. С. Опанасюк, Д. І. Курбатов; заявник та власник Сумський державний університет. – № u201608112; заявл. 22.07.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.

## 2. Наукові праці, в яких опубліковані додаткові наукові результати

14. **Д'яченко О. В.** Вплив оптичних втрат на ККД гетероперехідних фотоперетворювачів на основі міді / **О. В. Д'яченко**, А. І. Фролов, А. С. Опанасюк // ФЕЕ–2018: матеріали та програма науково-технічної конференції, Суми, 5–9 лютого 2018. – С. 102.

15. **Д'яченко О. В.** Ефективність сонячних перетворювачів третього покоління на основі оксиду міді / **О. В. Д'яченко**, Д. І. Курбатов, А. С. Опанасюк, А. Čerškus // III Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформ. і комп'ютер. систем», Дніпро, 21–23 листопада 2018. – С. 135–136.

16. **Д'яченко О. В.** Вплив оптичних та рекомбінаційних втрат на ефективність фотоперетворювачів з поглинальними шарами CuO, Cu<sub>2</sub>O та віконними Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O / **О. В. Д'яченко**, І. Ю. Литвиненко, А. С. Опанасюк, Д. І. Курбатов, А. Čerškus // Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Ужгород, 2–4 жовтня 2018. – С. 303–304.

17. **Д'яченко О. В.** Структурні характеристики плівок твердого розчину (Zn, Mg) O, осаджених методом пульсуючого спреї-піролізу / **О. В. Д'яченко**, П. А. Владзівська, А. С. Опанасюк // ФЕЕ–2017: матеріали та програма науково-технічної конференції, Суми, 17–21 квітня 2017. – С. 154.

18. **Д'яченко О. В.** Оптичні та структурні характеристики шарів MgO, нанесених методом пульсуючого спреї-піролізу / **О. В. Д'яченко**, О. О. Голиченко, Н. М. Опанасюк // *Матеріали та програма науково-технічної конференції*, Суми, 17–21 квітня 2017. – С. 153.
19. **Diachenko O. V.** The performance optimization of thin-film solar converters based on n-ZnMgO/p-CuO heterojunctions/ **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasuyk, D. I. Kurbatov, P. B. Patel, C. Panchal, P. Suryavanshi, V. Suryavansh // *Fourth international symposium on semiconductor materials and devices*, Kolkata, India, 8–10 March 2017, P. 84–85.
20. **Д'яченко О. В.** Наноструктуровані плівки CuO синтезовані методом пульсуючого спреї-піролізу / **О. В. Д'яченко**, Н. М. Опанасюк, Д. І. Курбатов, Н. Cheong // *7-ма Міжнародна науково-технічна конференція Сенсорна електроніка та мікросистемні технології (СЕМСТ-7)*, Одеса, 30 травня – 3 червня 2016. – С. 180.
21. **Д'яченко О. В.** Автоматизований пристрій для нанесення плівок напівпровідникових сполук у безкисневій атмосфері / **О. В. Д'яченко**, Я. І. Рибальський, Р. Ю. Чалюк, Н. М. Опанасюк // *Матеріали та програма науково-технічної конференції*, Суми, 18–22 квітня 2016. – С. 191.
22. **Diachenko O. V.** Calculation of Optical Band Gap of Magnesium Oxide Thin Films / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasuyk, H. Cheong // *International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF–2015)*, Дніпропетровськ, 29 вересня – 2 жовтня 2015. – С. 1–2.
23. **Diachenko O. V.** Characterization magnesium oxide thin films / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasuyk, D. Nam, H. Cheong // *ЕлПТ-2015: матеріали Українсько-польської науково-практичної конференції*, Львів, 27–30 серпня 2015. – С. 159.
24. **Diachenko O. V.** Characterization copper oxide thin films / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasuyk, D. Nam, H. Cheong // *НАНО-2015: матеріали третьої міжнародної науково-практичної конференції*, Львів, 26–29 серпня 2015. – С. 53.
25. **Д'яченко О. В.** Субструктурні характеристики шарів оксиду магнію отриманих методом спреї-піролізу при різних температурах осадження / **О. В. Д'яченко**, А. С. Опанасюк, О. К. Кононов // *Лашкарівські читання – 2015: матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників*, Київ, 1–3 квітня 2015. – С. 65.
26. **Diachenko O. V.** Structure and substructure properties of magnesium oxide thin films / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasuyk, D. I. Kurbatov, C. Panchal // *Third international symposium on semiconductor materials and devices*, Chennai, India, 2–5 February 2015. – P. 1-5.
27. **Д'яченко О. В.** Структурні особливості плівок CuO нанесених методом спреї-піролізу / **О. В. Д'яченко**, А. М. Мешков, А. С. Опанасюк // *ФЕЕ–2015: матеріали та програма науково-технічної конференції*, Суми, 20–25 квітня 2015. – С. 170.
28. **Д'яченко О. В.** Вплив температури підкладки на структурні характеристики плівок MgO, отриманих методом спреї-піролізу / **О. В. Д'яченко**, Д. О. Ткаченко, Н. М. Опанасюк // *Матеріали та програма науково-технічної конференції*, Суми, 20–25 квітня 2015. – С. 122.
29. **Д'яченко О. В.** Substructure properties of MgO thin films obtained by spray-pyrolysis technique / **O. V. Diachenko**, A. S. Opanasuyk, D. I. Kurbatov // *Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем*, Івано-Франківськ, 11–16 травня 2015. – С. 95.
30. **Д'яченко О. В.** Структурні дослідження плівок MgO, отриманих методом спреї-піролізу / **О. В. Д'яченко**, А. С. Опанасюк, Д. І. Курбатов, В. М. Кузнецов // *Міжнародна конференція студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Єврика–2014»*, Львів, 15–17 травня 2014. – С. 112.
31. **Д'яченко О. В.** Отримання плівок MgO методом спреї-піролізу / **О. В. Д'яченко**, Б. В. Манжола, А. С. Опанасюк // *ФЕЕ–2014: матеріали та програма науково-технічної конференції*, Суми, 21–26 квітня 2014. – С. 193.



## АНОТАЦІЯ

**Д'яченко О. В. Оптимізація структурних, електричних та оптичних характеристик шарів тонкоплівкових сонячних елементів на основі оксидів Mg, Zn, Cu, отриманих спреї-піролізом. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. – Сумський державний університет, Суми, 2019.

Дисертаційна робота присвячена визначенню ефективності та основних фотоелектричних характеристик (зовнішнього і внутрішнього квантових виходів, напруги холостого ходу, густини струму короткого замикання, фактора заповнення ВАХ) сонячних елементів (СЕ) на основі гетеропереходу (ГП)  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-Cu}_x\text{O}$  з фронтальними струмознімальними прозорими шарами  $n\text{-ITO}$ ,  $\text{ZnO:Al}$  залежно від конструктивних особливостей приладів за допомогою моделювання фізичних процесів у ФЕП; оптимізації конструкції таких приладів шляхом мінімізації оптичних і рекомбінаційних втрат у СЕ; дослідженню впливу фізико-технологічних умов нанесення функціональних шарів  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  методом пульсуєючого спреї-піролізу на їх структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості для оптимізації характеристик із метою подальшого використання як базових шарів ФЕП; створенню прототипу приладу на основі ГП  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-CuO}$  та визначенню його електричних властивостей.

Встановлені взаємозв'язки між фізико- і хіміко-технологічними умовами нанесення плівок оксидів металів та їх структурними, субструктурними, оптичними властивостями, елементним складом можуть бути використані для подальшого створення приладів опто- та мікроелектроніки, геліоенергетики і сенсорики з покращеними характеристиками.

**Ключові слова:**  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , спреї-піроліз, гетероперехід, електричні властивості, сонячний елемент, моделювання, оптичні та рекомбінаційні втрати, ефективність, структурні й субструктурні характеристики, оптичні властивості, фотоперетворювач.

## АННОТАЦИЯ

**Дьяченко А. В. Оптимизация структурных, электрических и оптических характеристик слоев тонкопленочных солнечных элементов на основе оксидов Mg, Zn, Cu, полученных спреї-пирилизом. – Рукопись.**

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – физика приборов, элементов и систем. – Сумский государственный университет, Сумы, 2019.

Диссертационная работа посвящена определению эффективности и основных фотоэлектрических характеристик (внешнего и внутреннего квантовых выходов, напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания, фактора заполнения ВАХ) солнечных элементов (СЭ) на основе гетероперехода (ГП)  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O} / p\text{-Cu}_x\text{O}$  с фронтальными токоёмными прозрачными слоями  $n\text{-ITO}$ ,  $\text{ZnO:Al}$  в зависимости от конструктивных особенностей приборов с помощью моделирования физических

процессов в ФЭП; оптимизации их конструкции путем минимизации оптических и рекомбинационных потерь в СЭ; исследованию влияния физико-технологических условий нанесения функциональных слоев MgO, ZnO,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , CuO методом пульсирующего спрей-пиролиза на их структурные, субструктурные, оптические и электрофизические свойства для оптимизации их характеристик с целью дальнейшего использования в качестве базовых слоев ФЭП; созданию прототипа прибора на основе ГП  $n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-CuO$  и определению его электрических свойств.

Установленные взаимосвязи между физико- и химико-технологическими условиями нанесения пленок оксидов металлов и их структурными, субструктурными, оптическими свойствами, элементным составом могут быть использованы для дальнейшего создания приборов опто- и микроэлектроники, гелиоэнергетики и сенсорики с улучшенными характеристиками.

**Ключевые слова:** MgO, ZnO,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ,  $Cu_2O$ , CuO, спрей-пиролиз, гетеропереход, электрические свойства, солнечный элемент, моделирование, оптические и рекомбинационные потери, эффективность, структурные и субструктурные характеристики, оптические свойства, фотопреобразователь.

## SUMMARY

**Diachenko O. V. Optimization of structural, electrical and optical characteristics of thin-film solar cells layers based on Mg, Zn, Cu oxides obtained by spray-pyrolysis. – Manuscript.**

PhD thesis submitted for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.01 – physics of devices, elements and systems. – Sumy State University, Sumy, 2019.

PhD thesis is devoted to determining the efficiency  $\eta$  and the main photoelectric characteristics (external and internal quantum yield, open circuit voltage, short-circuit current density, fill factor) of solar cells based on  $n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-Cu_xO$  heterojunctions with frontal transparent contacts  $n-ITO$ ,  $ZnO:Al$ , depending on the design features of the devices by modelling the physical processes in the solar cells; to optimization of the design of such solar cells by minimizing optical and recombination losses in such devices; to the study of influence of the physical conditions of deposition of functional layers of MgO, ZnO,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , CuO by the spray pyrolysis method on their structural, substructural, optical, and electrical properties in order to optimize their characteristics with a view to further its usage as the base layers of solar cells; to creating a prototype device based on  $n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-CuO$  heterojunction and determining its electrical properties.

The established relationships between the MgO, ZnO, CuO films growth conditions and  $Zn_{1-x}Mg_xO$  nanocrystals synthesis conditions and structural, substructural, optical properties, chemical composition could be used to further development of photovoltaic devices with the enhanced characteristics. The prototype of the solar cell with the  $ITO / n-Zn_{1-x}Mg_xO / p-CuO / Cu$  structure was created.

**Key words:** MgO, ZnO,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ,  $Cu_2O$ , CuO, spray-pyrolysis, heterojunction, electrical properties, solar cell, modelling, optical and recombination losses, efficiency, structural and substructural characteristics, optical properties, photovoltaic converter.

Підписано до друку 20.05.2019.  
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач  
Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.